Modellreaktionen zum Nachweis von Iminodibenzyl (Ph.Eur.) durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

MANFRED RAEKER

aus Burgsteinfurt

Düsseldorf

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543918_0011

Modellreaktionen zum Nachweis von Iminodibenzyl (Ph.Eur.) durch Kondensation mit aromatischen Aldehyden

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

MANFRED RAEKER

aus Burgsteinfurt

Düsseldorf

1985

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Möhrle

2. Gutachter: Prof. Dr. U. Kuckländer

Tag der mündlichen Prüfung: 4. Juli 1985

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter Leitung von

HERRN PROFESSOR DR. H. MÖHRLE

am Institut für Pharmazeutische Chemie der
Universität Düsseldorf.

Für die großzügig gewährte Unterstützung
und Förderung meiner Arbeit danke ich
Herrn Prof. Dr. Möhrle herzlich.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
	THEORETISCHER TEIL	
1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Reaktionen zwischen sekundären und tertiären Arylaminen und aromatischen Aldehyden	5
2.1	Reaktionen am Amino-Stickstoff unter Bildung von Carbenium-Iminium-Ionen	6
2.2	Elektrophile Substitution am Aromaten in p-Stellung zur Aminofunktion unter Bildung von Diaryl- oder Triarylmethanderivaten	9
3	Reaktionen des Iminodibenzyl mit p-Dimethylaminobenzaldehyd	14
3.1	DC-Untersuchung der Reaktion in Ethanol/Salzsäure	14
3.2	IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Produkte aus der Reaktion in Ethanol/Salzsäure	19
3.3	Variation der Reaktionsbedingungen	21
3.3.1	Temperatur und Reaktionsdauer	21
3.3.2	Säurekonzentration	21
3.3.3	Wechsel der Säure	22
3.3.4	Wechsel des Lösungsmittels	23
4	Reaktionen des Diphenylamins mit p-Dimethylaminobenzaldehyd	24
4.1	DC-Untersuchung der Reaktion in Ethanol/Salzsäure	24
4.2	IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Produkte aus der Reaktion in Ethanol/Salzsäure	26

		Seite
5	Modellreaktionen an Diphenylmethanderivaten	27
5.1	Hinweise auf eine Diphenylmethanstruktur der gebildeten Produkte	27
5.2	Darstellung und spektroskopische Untersuchung des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols	33
5.3	Reduktion des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols	39
5.3.1	Reduktion mit Natriumformiat/Ameisensäure	41
5.3.2	Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumchlorid	43
5.3.3	Reduktion mit Natriumborhydrid/Schwefelsäure oder Natriumborhydrid/Methansulfonsäure	45
5.4	Oxidation des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols	50
5.5	Derivatisierungsreaktionen	52
5.6	Schlußfolgerungen aus den Modellreaktionen an Diphenylmethanderivaten	56
6	Triphenylmethane als Modellsubstanzen	58
6.1	Darstellung der Triphenylmetnane	58
6.2	Spektroskopische Untersuchung der gebildeten Triphenylmethane	60
7	Reaktionen des Iminodibenzyls mit aromatischen Aldehyden	62
7.1	Reaktionsbedingungen	62
7.2	Spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte	65
7.2.1	IR-Spektroskopie	65
7.2.2	Massenspektrometrie	65
7.2.3	^{1}H-NMR-Spektroskopie	67

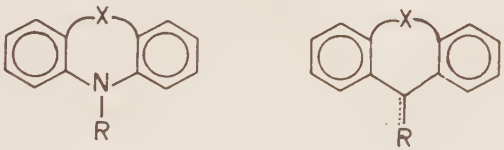
		Seite
8	Reaktionen des Diphenylamins mit aromatischen Aldehyden	69
8.1	Reaktionsbedingungen	69
8.2	Spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte	71
8.2.1	IR-Spektroskopie	71
8.2.2	Massenspektrometrie	71
8.2.3	^{1}H-NMR-Spektroskopie	73
9	Reaktionen des 3-Methyldiphenylamins mit aromatischen Aldehyden	74
9.1	Reaktionsbedingungen	74
9.2	Spektroskopische Untersuchungen	76
10	Untersuchungen zur Bildung oligomerer Kondensationsprodukte	78
10.1	Osmometrische Bestimmung der Molmassen	78
10.2	Massenspektrometrische Untersuchungen zur Molmasse	82
11	Versuche der Trennung der oligomeren Kondensationsprodukte	98
11.1	Trennung mittels analytischer HPLC	98
11.2	Anreicherung einzelner Komponenten in den Kondensationsprodukten	102
11.3	Versuche zur chromatographischen Auftrennung der Kondensationsprodukte	103
11.4	Spektroskopische Untersuchung der mittels präparativer HPLC isolierten Reinsubstanzen	104

		Seite
12	Kondensation von N-Alkyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden	119
12.1	Theoretische Überlegungen	119
12.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	120
12.3	Umsetzung von N-Methyl- und N-Ethyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden	122
12.4	Chromatographische und spektroskopische Untersuchung der Kondensationsprodukte 94 bis 98	124
12.5	Schlußfolgerungen	125
13	Kondensation von N-Acetyldiphenylamin, N-Acetyliminodibenzyl, N-Benzoyldiphenylamin und N-Benzoyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden	126
14	Oxidation der Kondensationsprodukte zu Farbstoffen	128
15	Zusammenfassung	130
	EXPERIMENTELLER TEIL	133
	LITERATURVERZEICHNIS	194
	LEBENSLAUF	199

THEORETISCHER TEIL

1 Einleitung und Problemstellung

Die Mehrzahl der derzeit therapeutisch verwendeten Antidepressiva oder Thymoleptika können chemisch als basisch substituierte zyklisierte Diphenylamin- oder Diphenylmethan-Derivate angesehen werden.



Eine nähere Einteilung erfolgt häufig auf Grund der Struktur des in der Mitte stehenden, im Regelfall siebengliedrigen Ringes.

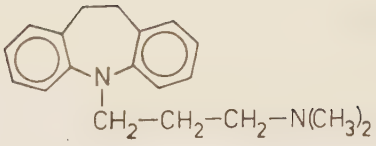
So zählt man die drei in die derzeit gültigen Arzneibücher aufgenommenen Wirkstoffe Imipramin (Imipramini hydrochloridum - Ph.Eur. II)[1] (10,11-Dihydro-N,N-dimethyl-5H-dibenzazepin-5-propanamin) (1), Desipramin (Desipramini hydrochloridum - Ph.Eur. III)[2] (10,11-Dihydro-N-methyl-5H-dibenzazepin-5-propamin) (2) und Trimipramin (Trimipramini maleas - Ph.Eur. III)[3] (10,11-Dihydro-N,N,β-trimethyl-5H-dibenzazepin-5-propanamin) (3) zu den tricyclischen Antidepressiva vom Dibenzazepin-Typ.

---

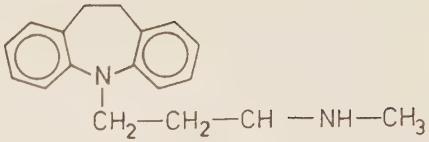
1) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band II, S. 229

2) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band III, S. 247

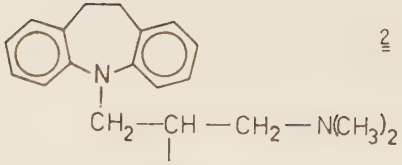
3) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band III, S. 441



1

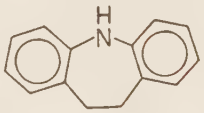


2



3

Diese können sowohl als Zwischenprodukte der Synthese[4,5,6] wie auch als Produkt möglicher Zersetzungsreaktionen[7] - Verlust der basischen Seitenkette - Iminodibenzyl (10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin) (4) als Verunreinigung enthalten.



4

---

4) J.R.Geigy AG (Erf. F.Häflinger und W.Schindler), US-Pat. 2 554 736 (1951); C.A. 46, 3094 (1952)

5) G.Erhardt, H.Ruschig, Arzneimittel Bd.1, S. 244, Verlag Chemie, Weinheim 1972

6) W.Schindler und K.Häflinger, Helv.Chim. Acta 37, 472 (1952)

7) H.Böhme, K.Hartke, Ph.Eur. Bd.1 und 2 Kommentar 2.Aufl., S. 816, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, Govi-Verlag GmbH Frankfurt 1978

Der Nachweis von Iminodibenzyl neben Imipramin, Desipramin oder Trimipramin kann mittels DC[7,8,9], GC[10,11] oder HPLC[12] erfolgen.

Für Imipraminhydrochlorid fordert das Europäische Arzneibuch[1] zusätzlich zur dünnschichtchromatographischen Reinheitsprüfung eine photometrische Prüfung auf Iminodibenzyl, dessen Gehalt auf diese Weise auf 0,1% begrenzt werden soll[7].

"50,0mg Substanz werden in 10ml einer Mischung gleicher Volumenteile Salzsäure R und Ethanol R gelöst. Die Lösung wird unter Kühlen mit 5ml einer 0,4prozentigen Lösung (V/V) von Furfurol R in Ethanol R und 5ml Salzsäure R versetzt und 3 Stunden lang bei 25°, vor Licht geschützt, aufbewahrt. Mit der Salzsäure-Ethanol-Mischung wird zu 20,0ml verdünnt und die Extinktion (Band I, Seite 75) der Lösung sofort beim Maximum von etwa 565nm in einer Schichtdicke von 1cm gemessen. Als Vergleichslösung dient eine unter gleichen Bedingungen ohne Substanzzusatz hergestellte Mischung. Die Extinktion darf nicht größer als 0,2 sein."

---

8) J.a Marca und H.Mühlemann, Pharm.Acta Helv. 46, 558 (1971)

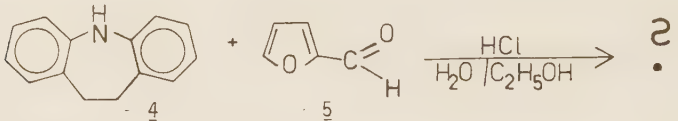
9) K.Adank und W.Hammerschmidt, Chimia 18, 361 (1964)

10) J.Saady, N.Norachimhachari und R.Friedel, Clin.Chem. 27, 343 (1981)

11) K.McErlane, M.Curran und E.Lovering, J.Pharm.Sci. 66, 1015 (1977)

12) S.Hansen und J.Madsen, Arch.Pharm.Chemi.Sci.Ed. 5, 157 (1977)

Obwohl sich dieser Nachweis ebenso in anderen Arzneibüchern[13,14,15] und Lehrbüchern der Pharmazeutischen Chemie[16] findet, fehlen in der Literatur bislang fast jegliche Hinweise auf die Struktur der farbgebenden Komponenten.



4 5

Lingner[7] weist lediglich darauf hin, daß für das Auftreten einer Rotfärbung Wasserstoff am Imino-Stickstoff vorhanden sein muß.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb:

1.) die Reaktion von Iminodibenzyl mit Furfural unter den Bedingungen des Europäischen Arzneibuchs auf ihre möglichen Produkte hin zu untersuchen,

2.) dabei eventuell auftretende Zwischenstufen nachzuweisen sowie

3.) durch Umsetzung geeigneter Modellsubstanzen verschiedene möglich erscheinende Reaktionsverläufe auf ihre Gültigkeit zu überprüfen.

---

13) USP 1980, S. 396

14) Brit. 1980, S. 238

15) Helv. VI, S. 751

16) W.Schunack, K.Mayer, M.Haake, "Arzneistoffe" Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 2.Aufl., S. 151, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1983

2 Reaktionen zwischen sekundären und tertiären Arylaminen und aromatischen Aldehyden

Da sich außer bei Lingner[7] bei keinem der zitierten Autoren Hinweise auf die mögliche Struktur des Produktes der Reaktion zwischen Iminodibenzyl (4) und Furfural (5) in wäßrig-ethanolischer Salzsäure finden, wurde die Literatur darauf untersucht, welche Reaktionen zwischen sekundären und eventuell auch tertiären Arylaminen und aromatischen Aldehyden unter ähnlichen Reaktionsbedingungen bislang beschrieben wurden. Es interessierten also die Produkte folgender allgemeiner Reaktionstypen:

$$Ar\text{-}NH\text{-}R + Ar\text{-}CHO \longrightarrow$$

$$Ar\text{-}N\text{-}R^1R^2 + Ar\text{-}CHO \longrightarrow$$

sowie

$$Ar_2\text{-}NH + Ar\text{-}CHO \longrightarrow$$

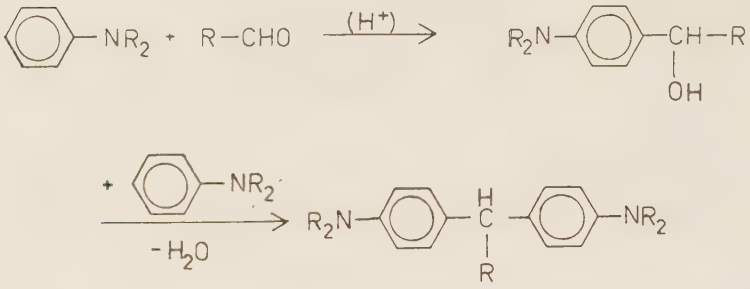
$$Ar_2\text{-}NR + Ar\text{-}CHO \longrightarrow$$

Dabei ergaben sich prinzipiell zwei Reaktionsmöglichkeiten:

1.) Reaktion am Stickstoff des Amins unter Bildung von Carbenium-Iminium-Ionen

$$R_2NH + R\text{—}CHO \xrightarrow[-H_2O]{H^+} R_2\overset{+}{N}\text{—}\overset{+}{C}H\text{—}R \longleftrightarrow R_2\overset{+}{N}\text{=}CH\text{—}R$$

2.) Reaktion am aromatischen Ring in p-Stellung zur Aminofunktion unter Bildung von Diaryl- oder Triarylmethanderivaten.



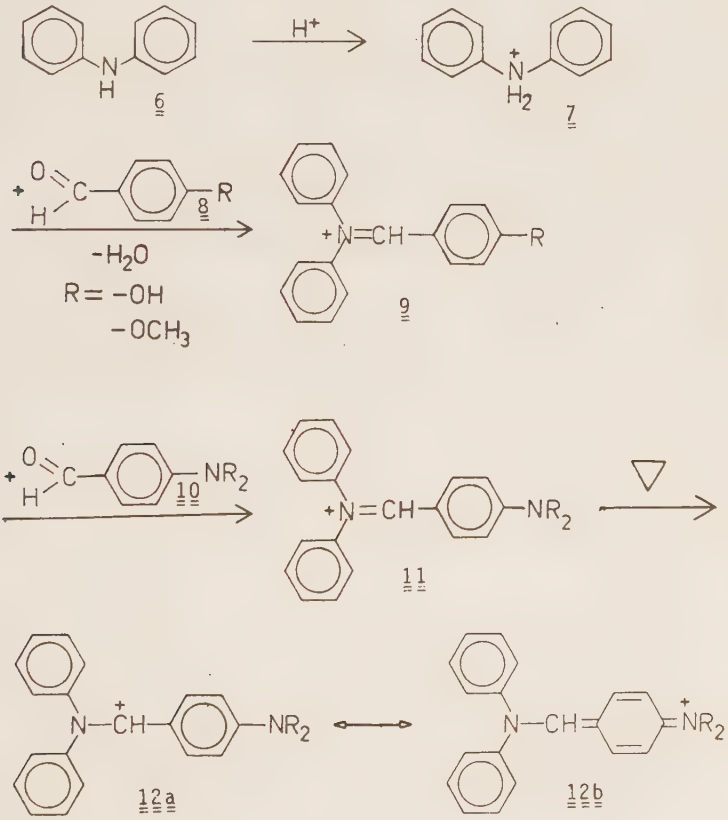
2.1 Reaktionen am Amino-Stickstoff unter Bildung von Carbenium-Iminium-Ionen

Nach Kakac und Vejdelek[17] lassen sich eine Reihe aromatischer Aldehyde wie Anisaldehyd, p-Dimethylaminobenzaldehyd, o-Nitrobenzaldehyd, m-Nitrobenzaldehyd, Salicylaldehyd oder Vanillin nachweisen, indem man die Lösung des Aldehyds in Ethanol mit Salzsäure und einer Lösung von Diphenylamin in Ethanol versetzt und anschließend ca. 30 Minuten bei 50 bis 70° erhitzt.

---

17) B.Kakac, Z.Vejdelek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, S. 270, Verlag Chemie Weinheim 1974

Aromatische Aldehyde, die mit Methoxy- oder Hydroxy-Gruppen substituiert sind, geben eine Rotfärbung; Aldehyde, die eine Amino- oder Nitro-Gruppe enthalten, bilden ein gelbgefärbtes Kondensationsprodukt, das bei Erhitzen in ein grünes übergeht. Nach Quereshi et al.[18,19] laufen dabei folgende Reaktionen ab:



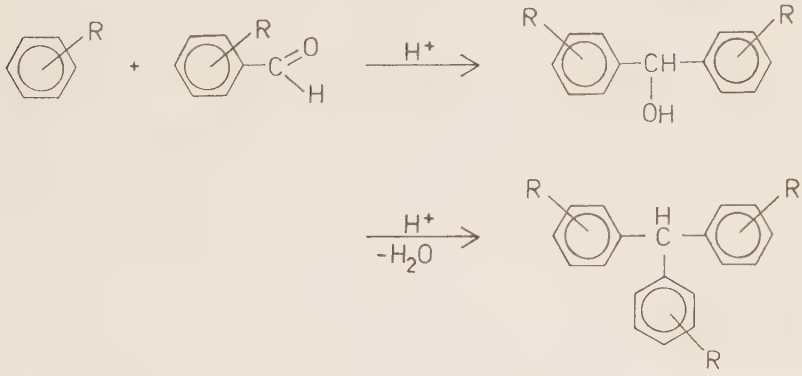
18) M.Quereshi, S.Quereshi und S.Singhal, Anal.Chim.Acta 53, 361 (1971)

19) M.Quereshi, H.Rathore, A.Prakash und S.Sharma, J.Indian Chem.Soc. 57, 915 (1980)

Diphenylamin (6) wird durch HCl zum Diphenylammonium-Ion protoniert. Dieses reagiert unter Wasserabspaltung mit den Aldehyden (8) bzw. (10) zu den entsprechenden roten bzw. gelben Carbenium-Iminium-Ionen (9) bzw. (11).
11 ist in der Kälte gelb und soll sich beim Erwärmen unter Übergang in die mesomeren Grenzstrukturen 12a/12b grün färben.
Dazu ist anzumerken, daß es sich bei 11 und 12a/12b keineswegs um verschiedene Verbindungen handelt, sondern daß alle drei Strukturen, also auch 11, lediglich mesomere Grenzstrukturen für eine einzige Verbindung sind.
Wenn demnach der bei der Kondensation von 7 mit 10 entstandenen Verbindung tatsächlich die Struktur 11 zukommen sollte, so kann die bathochrome Verschiebung, die bei Erwärmen eintritt, nicht auf einen Übergang in die Strukturen 12a/12b zurückgeführt werden.

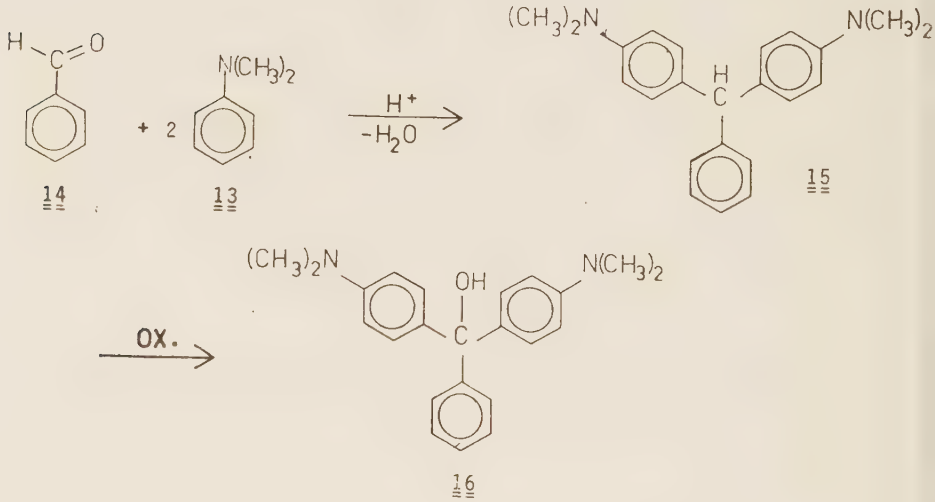
2.2 Elektrophile Substitution am Aromaten in p-Stellung zur Aminofunktion unter Bildung von Diaryl- oder Triarylmethanderivaten

Aldehyde können mit Aromaten unter Einwirkung saurer Katalysatoren im Sinne einer elektrophilen aromatischen Substitution reagieren. Mit aromatischen Aldehyden entstehen dabei zunächst die entsprechenden Diphenylmethanole, die sich unter den Reaktionsbedingungen weiter zu den entsprechenden Triphenylmethanderivaten umsetzen[20]. Eine Isolierung der auftretenden Diphenylmethanolderivate ist im allgemeinen nicht möglich.



20) Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum, 15.Aufl., S. 415, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976

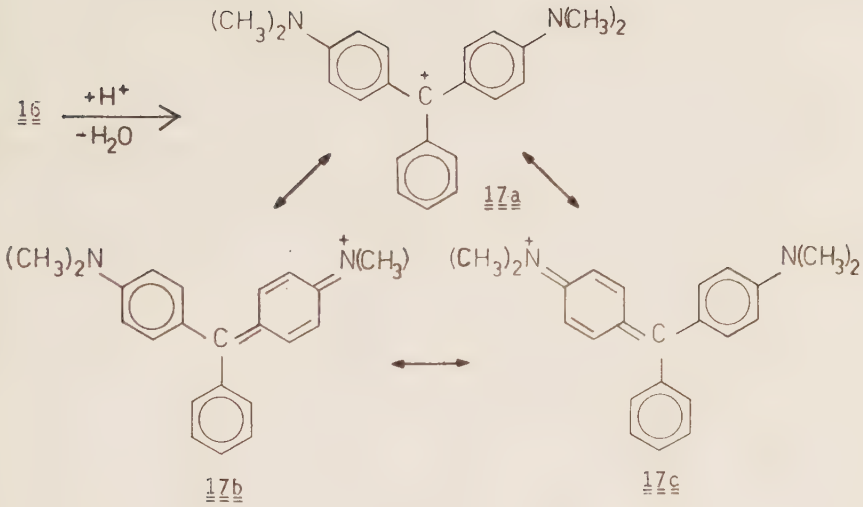
So läßt sich nach Gattermann und Wieland[21] durch Kondensation von N,N-Dimethylanilin (13) mit Benzaldehyd (14) in verdünnter Schwefelsäure die Leukobase des Malachitgrün, das Bis(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methan (15) darstellen.



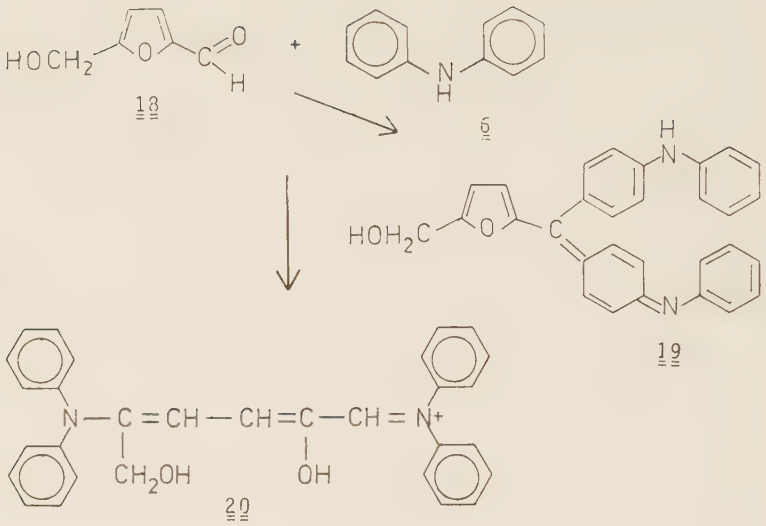
14 13 15

16

21) L.Gattermann, T.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43.Aufl., S. 581, de Gruyter, Berlin 1982

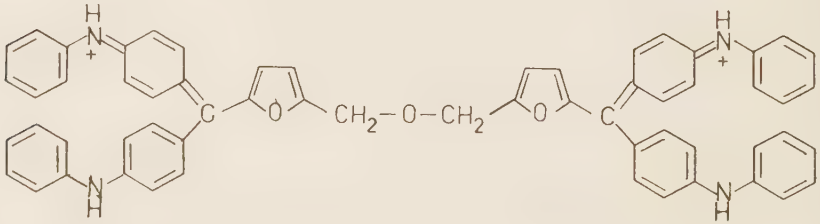


Dieses läßt sich durch Oxidation in das entsprechende Carbinol, das Bis(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methanol (16), überführen, das unter Einwirkung von Säure unter Wasserabspaltung das mesomeriestabilisierte farbige Carbenium-Ion (17) liefert.



18 6 19 20

Devaux et al.[22] schlagen für das Produkt der Reaktion von 5-Hydroxymethyl-furfural (18) mit Diphenylamin (6) die Struktur 19 vor, schließen aber ebensowenig wie Thies und Kallinich[23] aus, daß es unter Reaktion am Stickstoffatom des Diphenylamins und Ringöffnung des 5-Hydroxymethyl-furfurals zur Bildung des Cyanins 20 kommt.



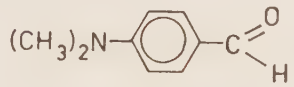
21

22) G.Devaux, P.Mesnard und A.Brisson, Ann.Pharm.Fr. 27, 245 (1969)

23) H.Thies und G.Kallinich, Chem.Ber. 85, 442 (1952)

Dagegen halten Momose et al.[24] die Bildung des Ethers 21 für wahrscheinlich.

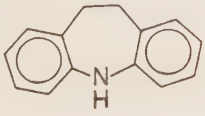
Um Reaktionen, die zu einer Öffnung des Furanringes führen, ausschließen zu können, und in Anbetracht der Zersetzungstendenz von Furfuralderivaten, die zur Bildung braungefärbter Kondensationsprodukte führt[22], wurde für die Untersuchungen zunächst nicht Furfural, sondern p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) verwendet.



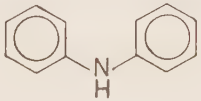
22

Hierbei sollten Reaktionen ausschließlich an der Aldehyd-Funktion eintreten.

Da die meisten der oben beschriebenen Reaktionen mit Diphenylamin als Diarylaminkomponente durchgeführt worden waren, wurde in die Untersuchungen neben Iminodibenzyl (4) auch Diphenylamin (6) einbezogen.



4



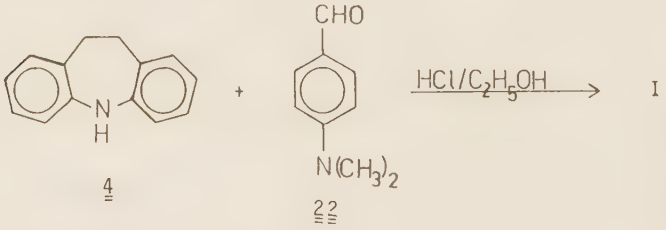
6

24) T.Momose, Y.Ueda und M.Nakamura, Chem.Pharm.Bull. 8, 827 (1960)

3 Reaktionen des Iminodibenzyl mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

3.1 DC-Untersuchung der Reaktion in Ethanol/Salzsäure

Löst man entsprechend der Vorschrift des Europäischen Arzneibuches je 0,01 mol Iminodibenzyl und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Ethanol und gibt 0,25 mol Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung unmittelbar grün.



4 2 2

Nach 15 Minuten Reaktionszeit läßt sich dünnschichtchromatographisch noch keine Umsetzung der Ausgangsprodukte nachweisen, obwohl die Lösung tiefgrün gefärbt ist.
Bei weiterer Reaktion scheidet sich ein zunächst gelber, sich dann über gelbgrün und grün nach blaugrün verfärbender Niederschlag ab.
Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden ergibt sich folgendes Dünnschichtchromatogramm:

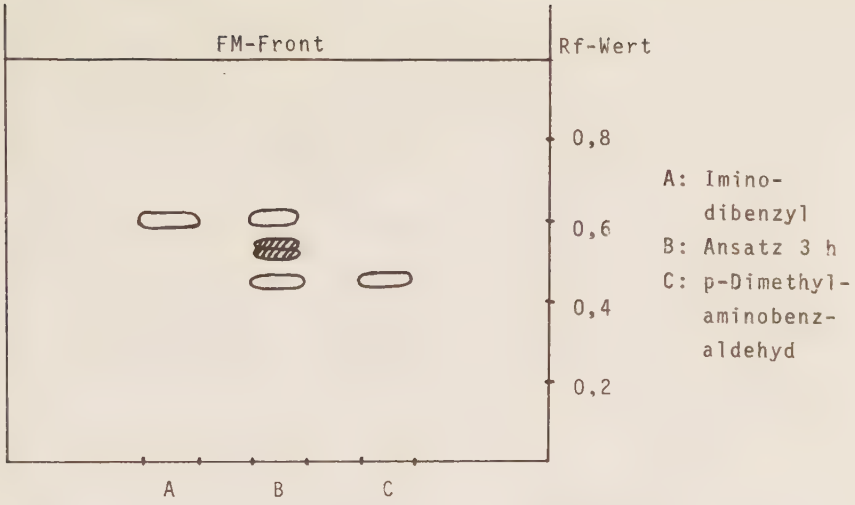


Abb. 1: DC des Ansatzes von Iminodibenzyl/p-Dimethylamino-benzaldehyd

Fließmittel: Cyclohexan/Ethanol/Diethylamin 70/15/5
stationäre Phase: Kieselgel 60 F_{254} Merck (DC-Folie)

Zwischen den Zonen des Iminodibenzyls (Rf = 0,6) und des p-Dimethylaminobenzaldehyds (Rf = 0,45) zeigt sich bei einem Rf-Wert von 0,52 ein länglicher Fleck, der sich beim Liegen an der Luft innerhalb von ein bis zwei Stunden grünblau färbt.

Da der Ansatz noch größere Mengen an nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen enthielt, wurde die Reaktionszeit auf 24 Stunden verlängert. Nach dieser Zeit lassen sich dünnschichtchromatographisch keine Ausgangsprodukte mehr nachweisen.

Bei Zugabe von wäßriger Natronlauge fällt ein grünblauer, teilweise verharzender Niederschlag aus. Nach Abtrennen des Niederschlags und Extraktion mit Chloroform/Methanol erhält man eine grünblaue Lösung.

Nach vorsichtigem Einengen und Zugabe von Ether scheidet sich daraus ein grünblauer, amorpher Niederschlag ab, dessen Färbung sich bei längerem Stehen an der Luft vertieft. Bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung des Niederschlags zeigt sich im basischen Fließmittel nur eine längliche Zone bei einem Rf-Wert von 0,5 bis 0,55, die zunächst farblos ist und sich an der Luft langsam grünblau färbt (Abb. 2).

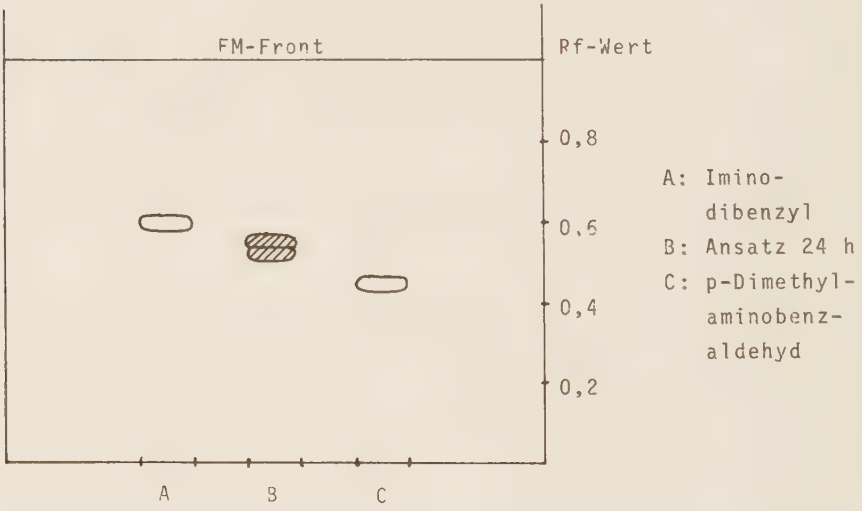


Abb. 2: DC des Ansatzes von Iminodibenzyl/p-Dimethylamino-benzaldehyd

Fließmittel: Cyclohexan/Ethanol/Diethylamin 70/15/5
stationäre Phase: Kieselgel 60 F_{254} Merck (DC-Folie)

In einem neutralen Fließmittel dagegen bleibt ein blauer Fleck auf der Startlinie zurück; daneben zeigt sich eine zunächst farblose Zone bei einem Rf-Wert von 0,7, die sich an der Luft ebenfalls blau färbt (Abb. 3).

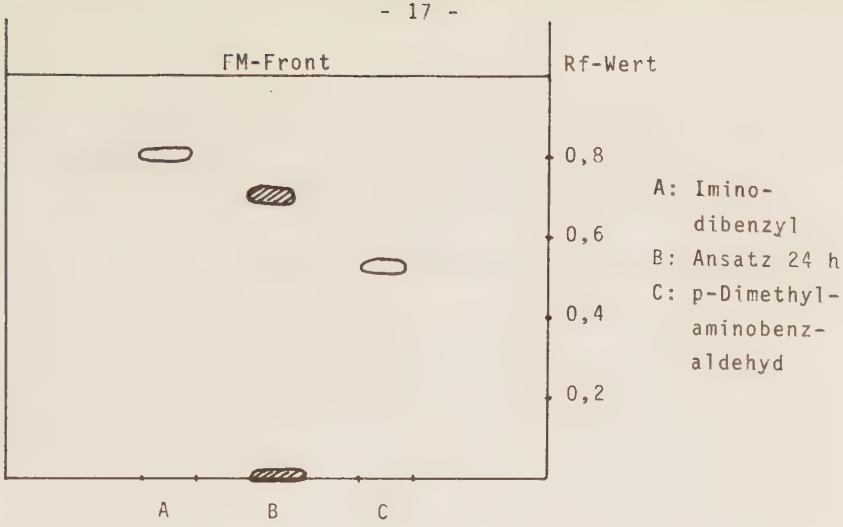


Abb. 3: DC des Ansatzes von Iminodibenzyl/p-Dimethylamino-benzaldehyd

Fließmittel: Methanol/Benzol 20/80
stationäre Phase: Kieselgel 60 F_{254} Merck (DC-Folie)

Schüttelt man den Ansatz nach dem Alkalisieren mit wäßriger Natronlauge mit Dichlormethan aus, so löst sich der zunächst gebildete grünblaue Niederschlag mit roter Farbe in der organischen Phase.

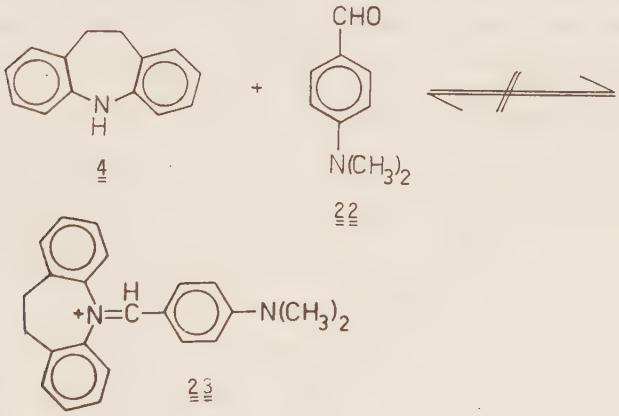
Im Dünnschichtchromatogramm des neutralen Fließmittels treten wiederum beide Zonen auf, was gegen die Annahme spricht, daß es sich bei diesen beiden Zonen um eine Base und das entsprechende Salz handelt. In diesem Falle wäre zu erwarten, daß in der Dichlormethanphase nur die Base vorliegt, d.h. im DC wäre mit einheitlichem Fließverhalten zu rechnen.

Versuche einer säulenchromatographischen Trennung der beiden Substanzen scheiterten, da sich unter den gewählten Bedingungen (Säule: Kieselgel, neutrale Elutionsmittel) das zunächst farblose Produkt ebenfalls blau färbt und dann nicht mehr eluierbar ist.

Dieses deutet darauf hin, daß das farblose Produkt sich unter entsprechenden Bedingungen in das blaue Produkt überführen läßt bzw. eine Vorstufe des blauen Produktes darstellt.

3.2 IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Produkte aus der Reaktion in Ethanol/Salzsäure

Bereits die Tatsache, daß die entstandenen Produkte nicht durch wäßrige Natronlauge in die Ausgangsprodukte zurückgespalten werden, deutet darauf hin, daß es sich nicht um ein Carbenium-Iminium-Ion handelt.



4 22 23

Eindeutig ergibt sich dies aus dem IR- und dem ^{1}H-NMR-Spektrum.

Im IR-Spektrum tritt bei 3400 cm^{-1} eine Absorptionsbande mittlerer Intensität auf, die einer N-H-Valenzschwingung zugeordnet werden kann[25]. Iminodibenzyl zeigt dementsprechend zwei scharfe Absorptionsbanden bei 3400 und 3385 cm^{-1}.

---

25) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 66, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970

Im Bereich der C=O-Valenzschwingung[26] zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} tritt dagegen keine Absorptionsbande auf, d.h. die Carbonyl-Funktion, deren Absorption beim p-Dimethylaminobenzaldehyd bei 1715 cm^{-1} liegt, ist im Produkt der Umsetzung nicht mehr vorhanden.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt sich zusätzlich zu dem Multiplett für die aromatischen Protonen zwischen 6,7 und 7,5 ppm sowie den sich teilweise überlagernden Singuletts für die Protonen der Methylgruppen und der Ethylenbrücke bei 2,9 und 3,0 ppm ein weiteres Singulett bei 5,3 ppm sowie ein breites, mit D_2O austauschbares Signal bei 8,25 ppm, das in seiner chemischen Verschiebung recht gut mit dem ebenfalls mit D_2O austauschbaren Singulett des NH-Protons im Iminodibenzyl korreliert.

Dagegen fehlt ein Signal für ein Aldehyd-Proton, das im Bereich zwischen 9 und 10 ppm zu erwarten wäre[27].

---

26) E.Pretsch. T.Clerc, J.Seibl, W.Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. I 120, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976

27) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S. 371, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973

3.3 Variation der Reaktionsbedingungen

3.3.1 Temperatur und Reaktionsdauer

Führt man die Reaktion statt bei Raumtemperatur in siedendem Ethanol, d.h. bei einer Badtemperatur von 100° durch, so läßt sich bereits nach einer Reaktionszeit von drei Stunden kein Ausgangsprodukt mehr nachweisen. Dafür entstehen größere Mengen eines in Methanol/Chloroform unlöslichen Harzes, so daß die Ausbeute an Farbprodukt von ca. 80% auf 40 bis 50% abnimmt.

3.3.2 Säurekonzentration

Um den Einfluß der Säurekonzentration auf den Verlauf der Reaktion zu untersuchen, wurde bei Raumtemperatur zu Ansätzen mit je 0,01 mol Iminodibenzyl und p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50 ml Ethanol 0,5 mol, 0,1 mol, 0,05 mol sowie 0,005 mol Salzsäure hinzugefügt.
Bei Zugabe von 0,5 mol Salzsäure färbt sich der Ansatz nur kurzzeitig grün; bei weiterer Säurezugabe geht die Farbe in ein schmutziges Braun über. Wie bei den zum Sieden erhitzten Ansätzen entstehen größere Mengen eines unlöslichen Harzes.

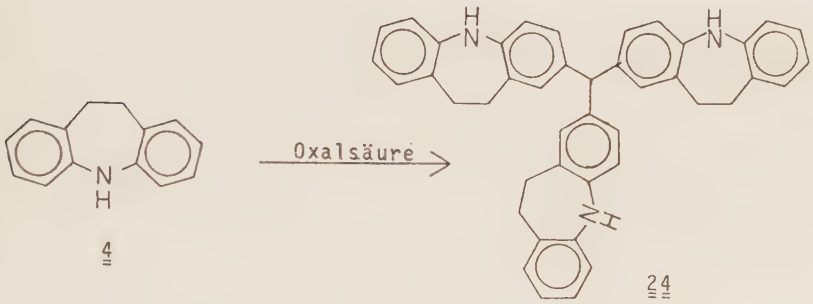
Bei den drei anderen Ansätzen ist die Zeit, bis es zu einer Grünfärbung des Ansatzes kommt, von der Säurekonzentration abhängig: Bei einer Säurekonzentration von 0,1 mol erfolgt sie sofort, bei 0,005 mol Säure tritt sie erst nach einigen Minuten auf.
Die Zusammensetzung des Endproduktes und die Ausbeute hingegen werden nicht wesentlich beeinflußt.

3.3.3 Wechsel der Säure

Eine Grünfärbung des Ansatzes sowie die Bildung eines zunächst gelben und sich dann grün bis grünblau färbenden Niederschlags erfolgt auch mit Perchlorsäure, Schwefelsäure oder Bromwasserstoff (in Eisessig). Die Produkte zeigen im DC gleiches Fließverhalten wie die Produkte des Ansatzes in Ethanol/Salzsäure.

Mit Salpetersäure bildet sich ein schwarzblauer Niederschlag, mit Trifluoressigsäure färbt sich die Lösung lediglich schmutzig braungrün, während mit Eisessig keine Reaktion erfolgt.
Mit Oxalsäure tritt eine Grünfärbung erst beim Erwärmen auf; zusätzlich zu den aus dem Ethanol/Salzsäure-Ansatz bekannten Produkten treten weitere auf, bei denen es möglicherweise

entsprechend einer Untersuchung von Devaux[22] unter Decarboxylierung der Oxalsäure und Kondensation mit drei Molekülen Iminodibenzyl zur Bildung des Triphenylmethanderivates 24 gekommen ist.



4 24

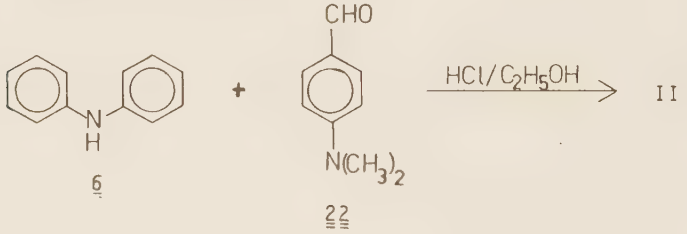
3.3.4 Wechsel des Lösungsmittels

Die Reaktion ist nicht ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels durchführbar, da sich Iminodibenzyl nicht in wäßriger Salzsäure löst. In Methanol oder Acetonitril verläuft die Reaktion wie in Ethanol.

4 Reaktionen des Diphenylamins mit p-Dimethylaminobenzaldehyd

4.1 DC-Untersuchung der Reaktion in Ethanol/Salzsäure

Führt man die Reaktion wie beim Iminodibenzyl beschrieben mit Diphenylamin durch, d.h. gibt man zu je 0,01 mol Diphenylamin und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Ethanol 0,25 mol Salzsäure, so beobachtet man nach wenigen Minuten ebenfalls eine Grünfärbung.



6 22

Im Gegensatz zum Iminodibenzyl-Ansatz bildet sich jedoch auch bei 24stündigem Rühren kein Niederschlag.
Erst beim Alkalisieren mit wäßriger Natronlauge scheidet sich eine dunkle, zähe Masse ab, von der sich die überstehende Lösung leicht dekantieren läßt. Bei Extraktion des Niederschlags mit Methanol/Chloroform bildet sich eine rotviolette Lösung, aus der nach vorsichtigem Einengen auf Zugabe von Ether ein tiefblauer, amorpher Niederschlag ausfällt.

Im Dünnschichtchromatogrammm treten sowohl im basischen wie auch im neutralen Fließmittel die vom Iminodibenzyl-Ansatz bekannten ein bzw. zwei Zonen auf, die sich an der Luft rasch blau färben.
Führt man die Reaktion in siedendem Lösungsmittel durch, so ist nach drei Stunden eine quantitative Umsetzung der Ausgangsprodukte erfolgt. Der Reaktionsverlauf ist jedoch uneinheitlich, und im DC lassen sich mindestens zwei weitere Substanzen mit ähnlichen Rf-Werten wie das bereits bekannte farblose Produkt nachweisen, die sich an der Luft ebenfalls blau bis violett färben.

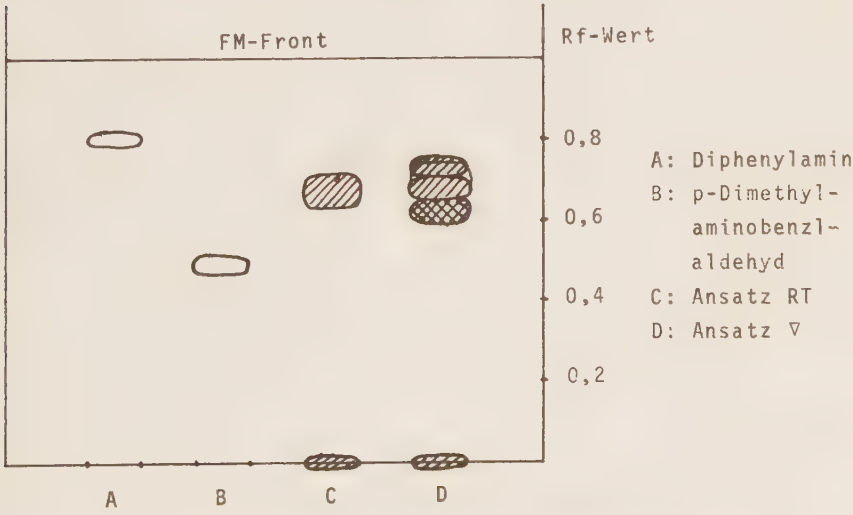


Abb. 4: DC der Ansätze von Diphenylamin/p-Dimethylamino-benzaldehyd

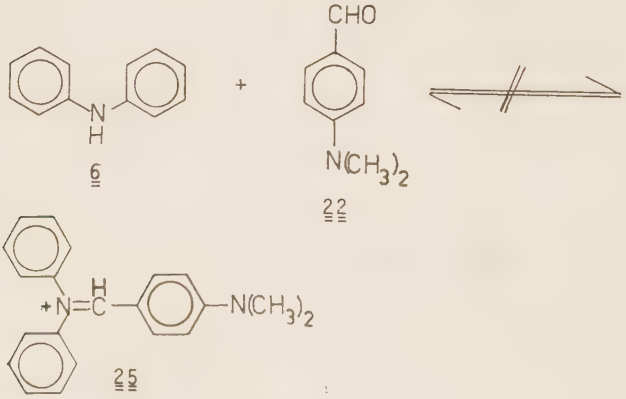
Fließmittel: Methanol/Benzol 20/80
stationäre Phase: Kieselgel 60 F_{254} Merck (DC-Folie)

4.2 IR- und ^{1}H-NMR-Spektroskopische Untersuchung der Produkte aus der Reaktion in Ethanol/Salzsäure

Im IR-Spektrum ist wie beim Produkt aus Iminodibenzyl und p-Dimethylaminobenzaldehyd keine Carbonyl- oder Iminium-Bande zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} mehr vorhanden. An Stelle der Doppelbande für die N-H-Valenzschwingung des Diphenylamins bei 3410 und 3390 cm^{-1} finden sich zwei breite und nur schwache Absorptionsbanden bei 3390 und 3270 cm^{-1}, also im Bereich der N-H- oder O-H-Valenzschwingungen[25].

Erwartungsgemäß fehlt im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal im Bereich zwischen 8,5 und 9,5 ppm, wie es dem Iminiumproton in 25 entsprechen würde[28].

Allerdings läßt sich überraschenderweise und im Gegensatz zu I auch kein mit D_2O austauschbares Signal für ein NH-Proton nachweisen, das beim Diphenylamin bei 8,1 ppm lag.



6 22 25

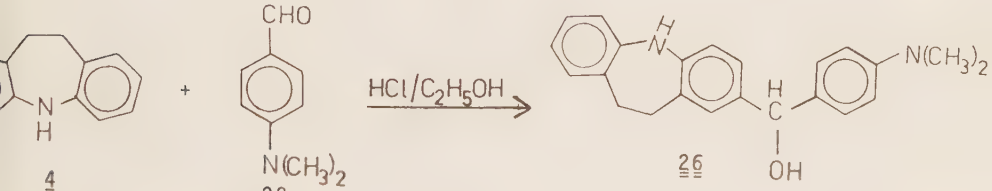
28) H.Böhme und H.Viehe, Iminium Salts in Organic Chemistry Part 1, S. 33, Verlag John Wiley and sons New York - London - Sidney - Toronto 1976

5 Modellreaktionen an Diphenylmethanderivaten

5.1 Hinweise auf eine Diphenylmethanstruktur der gebildeten Produkte

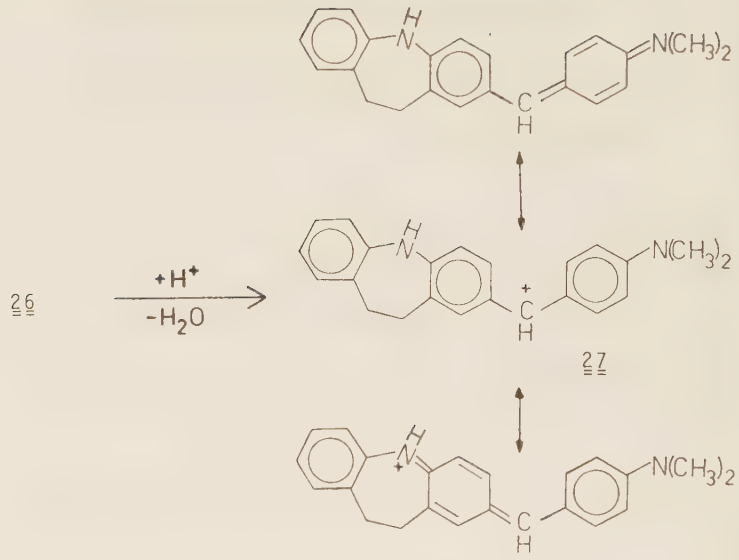
Da eine Reaktion des p-Dimethylaminobenzaldehyds mit dem Amino-Stickstoff des Iminodibenzyls oder des Diphenylamins auf Grund der IR- und ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen ausgeschlossen werden kann, bleibt als weitere Möglichkeit die Bildung von Diaryl- oder Triarylmethanderivaten.

Dabei erscheint folgender Reaktionsverlauf plausibel.

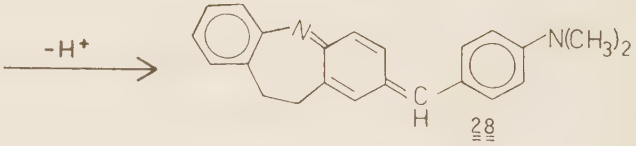


4 22 26

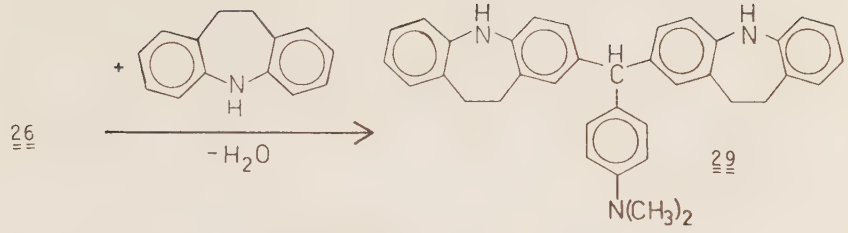
Durch säurekatalysierte Kondensation von Iminodibenzyl (4) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) bildet sich zunächst das Diarylmethanol 26.



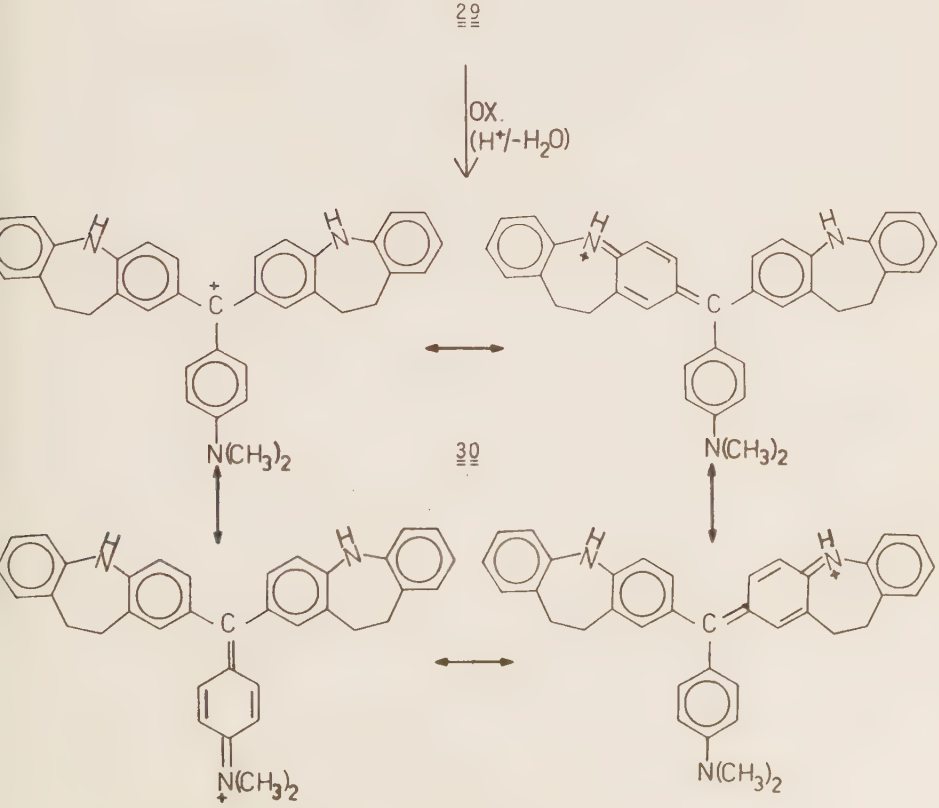
Dieses kann nach Anlagerung eines Protons am Sauerstoff Wasser abspalten unter Bildung des mesomeriestabilisierten phenylogen Carbenium-Iminium-Ions 27.



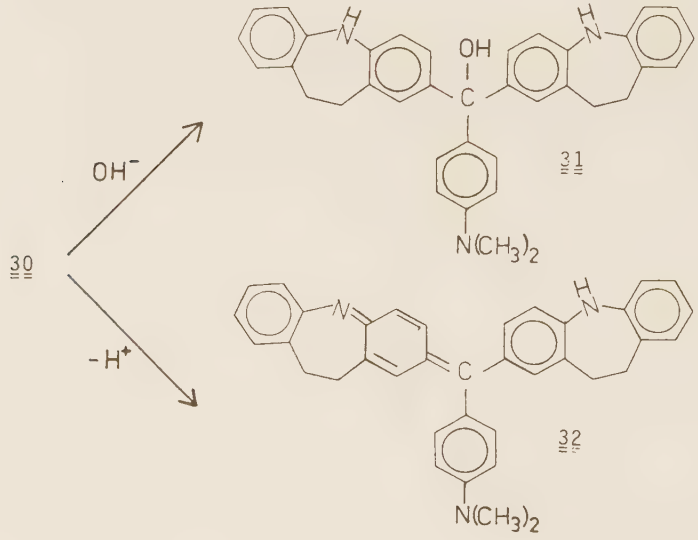
27 kann unter Einwirkung von Base zum chinoiden System 28 deprotoniert werden. Eine direkte Dehydratisierung von 26 zu 28 erscheint unter den Reaktionsbedingungen dagegen eher unwahrscheinlich.



26 kann aber auch mit einem weiteren Molekül Iminodibenzyl zu dem Triarylmethanderivat 29 kondensieren, welches die Leukobase eines Triphenylmethanfarbstoffes darstellt.



29 könnte unter den sauren Reaktionsbedingungen durch Luftsauerstoff oxidiert werden unter Bildung des mesomeriestabilisierten Carbeniumions 30, das bei Behandlung mit Alkalihydroxid zum Carbinol 31 oder zum chinoiden System 32 weiterreagieren kann.

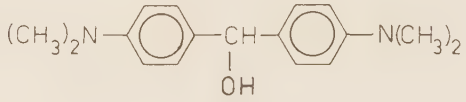


Für die Annahme, daß es sich bei den gebildeten Rohprodukten I und II um Diarylmethanderivate handelt, sprechen folgende Tatsachen:

1.) Bei gleichen molaren Mengen Iminodibenzyl oder Diphenylamin und p-Dimethylaminobenzaldehyd ist nach erfolgter Umsetzung keine der beiden Ausgangsverbindungen mehr im Reaktionsansatz nachweisbar. Bei der Bildung von Triarylmethanderivaten dürfte aber nur die Hälfte des eingesetzten p-Dimethylaminobenzaldehyds verbraucht worden sein.

2.) Die Integration der Signale für die aliphatischen und für die aromatischen Protonen in den ^{1}H-NMR-Spektren der Rohprodukte liefert bei I ein Verhältnis von ca. 1 : 1,1, bei II ein Verhältnis von ca. 1 : 2,1 zwischen den aliphatischen und den aromatischen Protonen. Dieses entspricht relativ genau einem Verhältnis von 10 : 11 bei I und 6 : 13 bei II, wie es für die entsprechenden Diarylmethanderivate zu erwarten ist. Bei Triarylmethanderivaten dagegen wäre für I ein Verhältnis von 14 : 18, für II eines von 6 : 22 zu erwarten, wobei dieses Verhältnis in allen Fällen unabhängig davon ist, welche der verschiedenen Di- oder Triarylmethanderivate gebildet worden ist.

Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu überprüfen, wurden die chemischen Reaktionen und die spektralen Daten der erhaltenen Rohprodukte I und II mit denen eines bekannten ähnlichen Diphenylmethanderivats, nämlich des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols (33), des sogenannten Michler'schen Hydrols, verglichen.
Im Zuge dieser Umsetzungen sollten die Rohprodukte I und II in chemisch einheitliche Verbindungen überführt und diese dann charakterisiert werden.

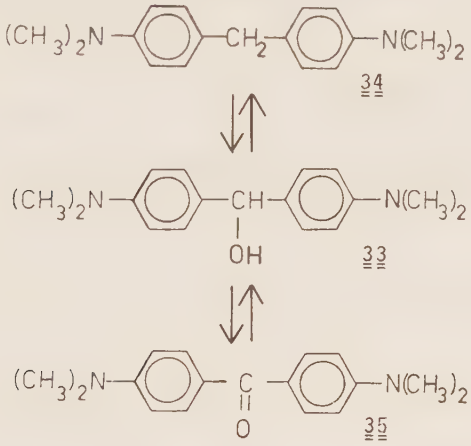


33

Die einzelnen Reaktionen wurden im folgenden jeweils am Beispiel des Michler'schen Hydrols vollzogen, bevor I und II der gleichen Behandlung unterworfen wurden.

5.2 Darstellung und spektroskopische Untersuchung des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols

Michler's Hydrol (33) läßt sich aus Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34) durch Oxidation[29] oder aus Bis(4-dimethylamino)-benzophenon (35) durch Reduktion[30,31,32,33] darstellen.



---

29) H.Fierz-David und L.Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5.Aufl., S. 132, Wien 1943

30) R.Möhlau und M.Heinze, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 35, 360 (1902)

31) H.Hellmann und G.Opitz, Liebigs Ann.Chem. 604, 214 (1957)

32) Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. N.Hughes und G.Keats), Engl.Pat. 398 075 (1971); C.A. 83, 113933 (1975)

33) M.Rohrbach, B.Humphries, F.Yost, W.Rhodes, S.Boatman, R.Hiskey und J.Harrison, Anal.Biochem. 52, 127 (1973)

Die auch im Beilstein[34] empfohlene Methode, nämlich die Reduktion des sogenannten Michler'schen Ketons 35 durch Kochen mit Zink und Natriumhydroxid in Amylalkohol nach Friedländer[35] führte nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol und Ether zwar zu 33, jedoch betrug die Ausbeute nur ca. 10%.

Als recht elegante Methode der Darstellung erwies sich dagegen die Abwandlung einer Vorschrift von Raue[36], nämlich die Reduktion von 35 mit Natriumborhydrid in 2-Propanol, die direkt zu 33 führte, das aus Diethylether oder Cyclohexan umkristallisiert wurde.

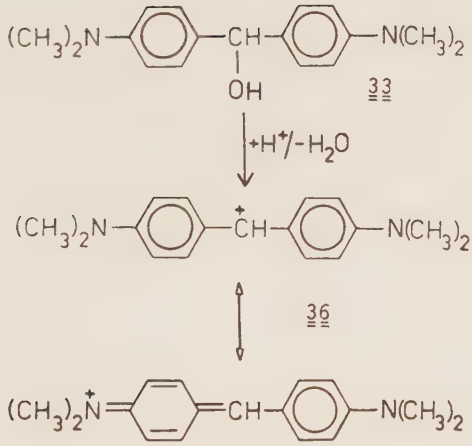
Dünnschichtchromatographisch läßt sich 33 durch Ansprühen mit Eisessig/Ethanol nachweisen, wobei Blaufärbung unter Bildung des entsprechenden Carbenium-Ions 36 erfolgt.

---

34) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 13, S. 699, Springer-Verlag, Berlin 1918

35) Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 1, S. 76, Springer-Verlag, Berlin

36) Bayer AG Leverkusen (Erf. R.Raue), D.B.P. 2 820 485 (1979); C.A. 92, 148524 (1980)



Im IR-Spektrum zeigt sich für 33 eine breite Absorptionsbande bei 3260 cm^{-1}, die einer O-H-Valenzschwingung entspricht.

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molpeak bei m/z 270 (59% rel. Intensität) als Basispeak m/z 253, d.h. die Benzyl-Spaltung (Eliminierung der OH-Gruppe) scheint gegenüber einer α-Spaltung (Eliminierung eines 4-substituierten Phenylrestes) bevorzugt abzulaufen[37,38].
Ursache hierfür könnte sein, daß bei einer Benzyl-Spaltung die Bildung des stark mesomeriestabilisierten Carbenium-Iminium-Ions 36 möglich ist.

---

37) Ref. 25, S. 296

38) H.Budzikiewicz, Massenspektrometrie, 2.Aufl., S. 92, Verlag Chemie, Weinheim 1980

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheinen in Deuterochloroform als Lösungsmittel neben dem Singulett für die Methylprotonen bei 2,9 ppm und zwei Multipletts für die aromatischen Protonen bei 6,7 ppm und 7,25 ppm ein mit D_2O austauschbares Singulett für das O<u>H</u>-Proton bei 2,1 ppm und ebenfalls ein Singulett für das Methin-Proton bei 5,7 ppm.

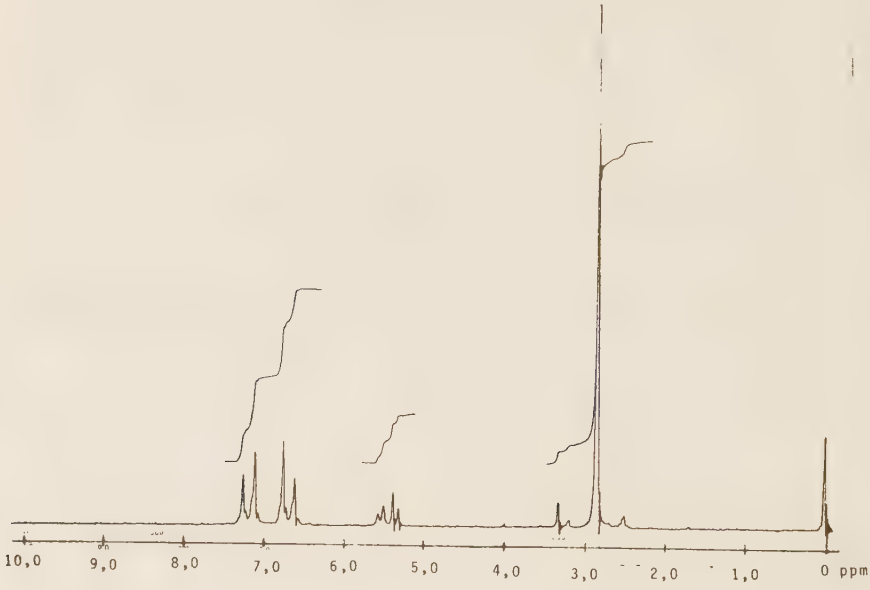


Abb. 5: ^{1}H-NMR-Spektrum (60 MHz) von <u>33</u> in DMSO-d_6

In perdeuteriertem Dimethylsulfoxid treten durch Kopplung zwischen dem Methin- und dem Hydroxyl-Proton dagegen zwei Dubletts bei 5,35 ppm (Methin-Proton) und 5,5 ppm (Hydroxyl-Proton) auf. Nach Austausch des O<u>H</u>-Protons mit D_2O erscheint erwartungsgemäß auch das Signal für das Methin-Proton nur noch als Singulett.

Es interessierte nun die Frage, wie die chemische Verschiebung des Signals des Methin-Protons durch den Übergang vom Carbinol 33 zum mesomeriestabilisierten Carbenium-Ion 36 beeinflußt werden würde.

Normalerweise wäre für diesen Übergang eine deutliche Tieffeldverschiebung zu erwarten.

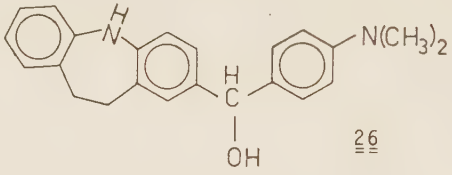
Tatsächlich beobachtet man bei Zugabe von Essigsäure oder Trifluoressigsäure zur Lösung von 33 gleichzeitig mit dem Auftreten der blauen Färbung, d.h. gleichzeitig mit der Bildung von 36, daß das Signal für das Hydroxyl-Proton und auch das für das Methin-Proton abnehmen und schließlich verschwinden.

Vergleicht man diese spektralen Daten mit denen der Produkte I und II, so läßt sich folgendes feststellen:

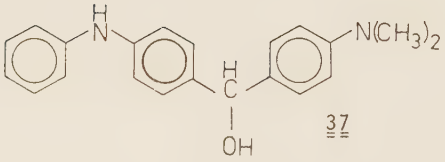
1.) In den IR-Spektren von I und II läßt sich keine Absorptionsbande nachweisen, die auf eine O-H-Valenzschwingung hindeuten würde.

2.) In den ^{1}H-NMR-Spektren von I und II fehlen ebenfalls Signale, die auf eine OH-Gruppe hinweisen würden. Die Signale bei 5,3 ppm bzw. 5,35 ppm. die in ihrer chemischen Verschiebung durchaus dem Methin-Proton von 33 entsprechen, zeigen keine Kopplung mit anderen Protonen. Ebenso gelingt es nicht, die Lage oder Intensität dieser Signale durch Zugabe von Trifluoressigsäure zur Lösung in DMSO-d_6 zu beeinflussen.

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß es sich auch bei den zunächst farblosen Anteilen von I und II nicht um die Carbinole 26 und 37 handelt.



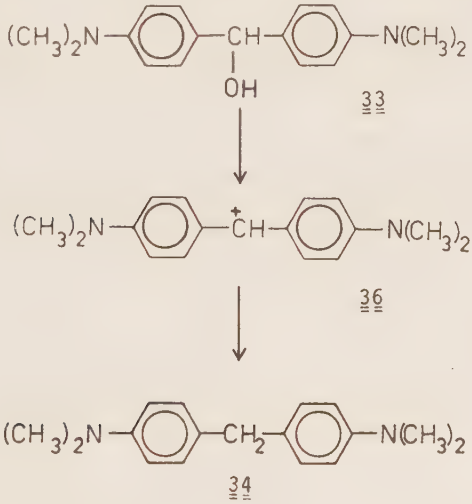
26



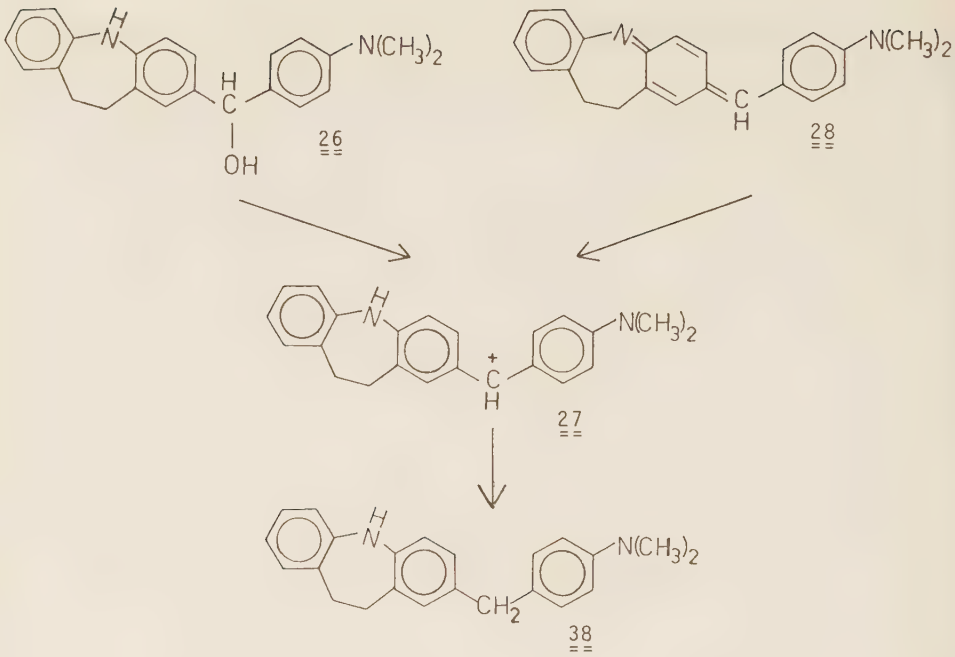
37

5.3 Reduktion des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols

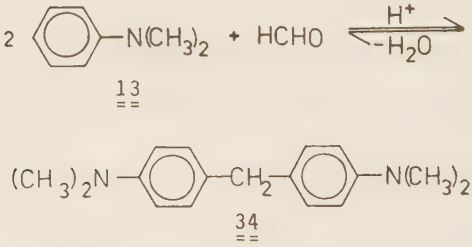
Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanol (33) läßt sich durch geeignete Reduktionsmittel zum Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34) reduzieren. Da hierbei als Zwischenstufe das Carbenium-Ion (36) auftritt, müßte 34 auch entstehen, wenn man als Ausgangsverbindung direkt 36 einsetzt.



Ebenso sollten sowohl das Carbinol 26 als auch die um ein Molekül Wasser ärmere chinoide Verbindung 28 über das Carbenium-Ion 27 zu dem Diarylmethanderivat 38 reduzierbar sein.



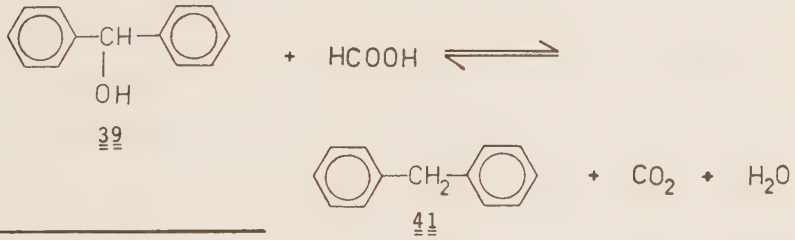
Unter Umständen könnte es sogar möglich sein, die Rohprodukte I und II in chemisch einheitliche Verbindungen zu überführen.



Als Vergleichssubstanz für die Reduktionsversuche wurde das Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34) nach Cohn[39] durch Kondensation von N,N-Dimethylanilin (13) mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung dargestellt. Das mehrfach aus Ethanol umkristallisierte Produkt stimmte bezüglich Schmelzpunkt, Elementaranalyse, IR-, MS- und ^{1}H-NMR-Spektren mit den in der Literatur[31,40,41] beschriebenen oder den erwarteten Daten überein.

5.3.1 Reduktion mit Natriumformiat/Ameisensäure

Nach Kovache[42] lassen sich verschiedene Di- (39) und Triphenylcarbinole (40) mit Ameisensäure/Natriumformiat zu den entsprechenden Di- (41) und Triphenylmethanen (42) reduzieren, wobei die Reaktion nach Stewart[43] über die Carbeniumionen verläuft.



39 41

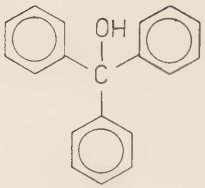
39) G.Cohn, Chem.Ztg. 24, 561 (1900)

40) O.Doebner, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 810 (1879)

41) W.Michler und G.Moro, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 1170 (1879)

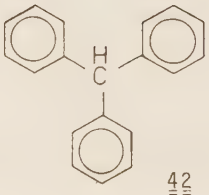
42) A.Kovache, Ann.Chim.(Paris) 10, 184 (1918)

43) R.Stewart, Can.J.Chem. 35, 766 (1957)



+ HCOOH ⇌

40



+ CO_2 + H_2O

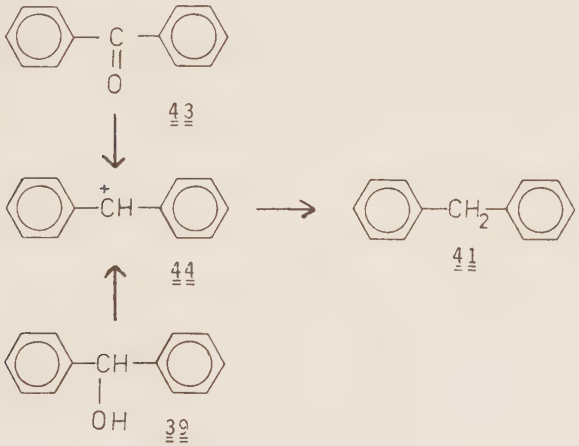
42

Löst man 33 in Ameisensäure/Natriumformiat, so färbt sich die Lösung sofort unter Bildung des Carbenium-Ions (36) blau. Bei Erhitzen der Lösung unter Rückfluß bildet sich unter CO_2-Entwicklung und Entfärbung 34 in praktisch quantitativer Ausbeute. Die Identität des gebildeten Produktes konnte durch Vergleich mit auf unabhängigem Wege hergestelltem 34 gesichert werden.

Behandelt man I und II in gleicher Weise, so tritt ebenfalls Gasentwicklung und nach längerem Erhitzen auch Entfärbung auf. Während es bei II zur völligen Zersetzung der Substanz kommt, bildet sich bei I eine hellgelbe, zähe, plastische Masse, die in fast allen untersuchten Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist und der wahrscheinlich Polymerstruktur zukommt.

5.3.2 Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumchlorid

Nach Conover und Tarbell[44] sowie nach Brown und White[45] lassen sich Benzophenon (43) und substituierte Benzophenone mit Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumchlorid zu den entsprechenden Diphenylmethanderivaten 41 reduzieren.
Nystrom und Berger[46] sowie Blackwell und Hickingbottom[47] wandten diese Methode mit zum Teil guten Ausbeuten auch auf Benzhydrol (39) und substituierte Benzhydrole an.



Da die Reduktion der Ketone nach Brown und White über das Carbenium-Ion 44 verläuft, ist davon auszugehen, daß diese Zwischenstufe auch bei der Reduktion der entsprechenden Carbinole auftritt.

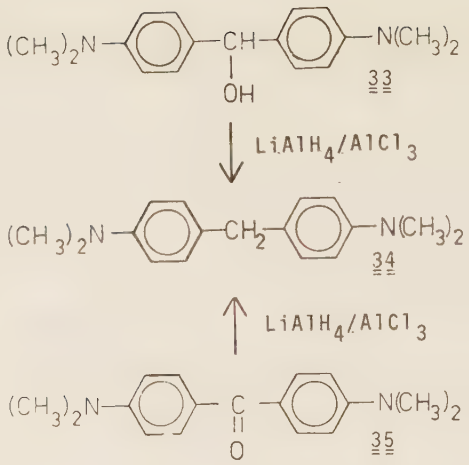
---

44) L.Conover und D.Tarbell, J.Am.Chem.Soc. 72, 3586 (1950)

45) B.Brown und A.White, J.Chem.Soc. 1957, 3755

46) R.Nystrom und C.Berger, J.Am.Chem.Soc. 80, 2896 (1958)

47) J.Blackwell und W.Hickingbottom, J.Chem.Soc. 1961, 1405



Im Falle des Carbinols 33 entsteht dementsprechend Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34), wenngleich mit deutlich geringerer Ausbeute, als sie Brown und White bei der Reduktion des Ketons 35 erhielten.
Die Identität der isolierten Verbindung konnte durch Vergleich mit unabhängig synthetisiertem 34 sichergestellt werden.

Unter den gleichen Bedingungen reagieren I und II nicht, was auf die zu geringe Löslichkeit in Diethylether zurückzuführen ist. Ein Wechsel zu Dioxan oder Tetrahydrofuran erscheint aber nicht angezeigt, da nach Bailey und Marktscheffel[48] das System Lithiumaluminiumhydrid/Aluminiumchlorid in erster Linie zu einer Ringöffnung des als Lösungsmittel verwendeten cyclischen Ethers führen würde. Dimethoxyethan dagegen ist zwar nach Hajos[49] unter normalen Bedingungen stabil, jedoch sind darin I und II ebensowenig löslich wie in Diethylether.

---

48) W.Bailey und F.Marktscheffel, J.Org.Chem. 25, 1797 (1960)

49) A.Hajos, Complex Hydrides S. 130, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York 1979

5.3.3 Reduktion mit Natriumborhydrid/Schwefelsäure oder Natriumborhydrid/Methansulfonsäure

Nach Wann, Thorsen und Kreevoy[50] läßt sich Bis(4-dimethylamino)-benzophenon (35) in Dimethylsulfoxid mit Natriumborhydrid in Gegenwart von Methansulfonsäure mit guter Ausbeute zu Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34) reduzieren.
Die säurekatalysierte Hydrolyse des Tetrahydroborat-Ions verläuft in Dimethylsulfoxid so langsam, daß hier auch solche säurekatalysierten Reduktionen möglich sind, die sich in hydroxylischen Lösungsmitteln sonst nicht durchführen lassen, weil das als Reduktionsmittel eingesetzte Natriumborhydrid durch Hydrolyse verbraucht würde.
Da die zugesetzte Methansulfonsäure nach Wann, Thorsen und Kreevoy lediglich dazu dient, den Carbonylsauerstoff in 35 zu protonieren, sollte sie sich auch durch andere starke Säuren ersetzen lassen, was sich bei Verwendung von Schwefelsäure auch bestätigen ließ. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen zwar unter äußerst heftiger Wasserstoffentwicklung, führt aber ebenfalls, wenngleich mit geringerer Ausbeute, zum gewünschten Produkt 34.
34 wurde in mäßiger Ausbeute auch bei der Reduktion des Carbinols 33 unter den geschilderten Bedingungen erhalten.
Eine bei Zutropfen der Säure an der Eintropfstelle auftretende kurzzeitige Blaufärbung deutet darauf hin, daß die Reaktion über das Carbenium-Ion 36 verläuft.

---

50) S.Wann, P.Thorsen und M.Kreevoy, J.Org.Chem. 46, 2579 (1981)

Versucht man I in entsprechender Weise umzusetzen, so entfärbt sich die zuvor blaue Lösung von I in Dimethylsulfoxid beim Versetzen mit Natriumborhydrid innerhalb weniger Minuten. Bei Zugabe von Schwefelsäure oder Methansulfonsäure zu dieser Mischung erfolgt wie bei 33 und 35 heftige Wasserstoffentwicklung. Beim Alkalisieren mit verdünnter Natronlauge scheidet sich ein flockiger, cremefarbener Niederschlag ab, der sich aus Dichlormethan/Petrolether umfällen läßt.

Das isolierte Produkt III färbt sich in Gegenwart von Säure erneut blau. Ebenso tritt beim Auftragen auf eine DC-Kieselgelplatte sofortige Blaufärbung auf; ansonsten findet man bei der Dünnschichtchromatographie die bereits von I bekannten Zonen, wobei es jedoch in neutralen Fließmitteln zu einer deutlichen Abnahme des blauen Startflecks zugunsten des zunächst farblosen Flecks mit einem Rf-Wert von 0,7 kommt.

Führt man die gleiche Reaktion mit II durch, so kommt man zu entsprechenden Ergebnissen. Der hier gebildete Niederschlag IV ist gelb gefärbt.

Die spektroskopische Untersuchung von III und IV führt zu folgenden Ergebnissen:

1.) Im IR-Spektrum zeigt sich bei 3400 cm^{-1} bzw. 3390 cm^{-1} eine Absorptionsbande, die sich einer N-H- oder O-H-Valenzschwingung zuordnen läßt. Da eine intensive und breite Absorption zwischen 1250 und 1000 cm^{-1}, wie sie für C-O-Einfachbindung eines Alkohols typisch wäre[51], fehlt, kann es sich hierbei nur um die N-H-Bande eines Amins handeln. Weitere Hinweise auf funktionelle Gruppen finden sich dagegen nicht.

---

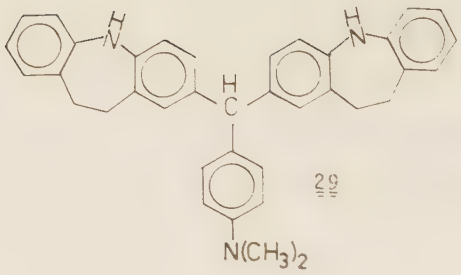
51) H.Günzler, H.Böck, IR-Spektroskopie, 2.Aufl., S. 205, Verlag Chemie, Weinheim 1983

2.) Bei III läßt sich unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation kein Massenspektrum aufnehmen, da sich die Substanz nicht unzersetzt verdampfen läßt und so nur kleinste Bruchstücke nachweisbar sind.
IV hingegen führt, wenngleich nur unter sehr extremen Bedingungen, zu einem MS mit m/z 469 als Basispeak, was der Struktur des Triarylmethans 45 entspräche.

3.) Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel Deuterochloroform) findet man für III und IV folgende Signale:

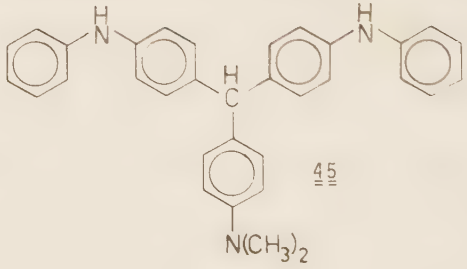
III:	2,9 ppm	s	$-N(C\underline{H}_3)_2$
			$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	5,2 ppm	s	$Ar_3-C-\underline{H}$
	5,75 ppm	s (breit, austauschbar)	$-N-\underline{H}$
	6,4 ppm bis 7,0 ppm	m	$Ar-\underline{H}$
IV:	2,9 ppm	s	$-N(C\underline{H}_3)_2$
	5,25 ppm	s	$Ar_3-C-\underline{H}$
	5,5 ppm	s (breit, austauschbar)	$-N-\underline{H}$
	6,5 ppm bis 7,15 ppm	m	$Ar-\underline{H}$

Während die chemische Verschiebung durchaus auf die Triarylmethanderivate 29 und 45 hinweist, wobei die Zuordnung der Signale zu den betreffenden Protonen wie oben erfolgen könnte, spricht die aus der Intensität der Signale durch Integration abgeleitete Anzahl der entsprechenden Protonen fast ebenso eindeutig dagegen, wie die folgende Aufstellung zeigt. Dabei wurde das Integral für das Methinproton willkürlich als genau einem Proton entsprechend angenommen.



29

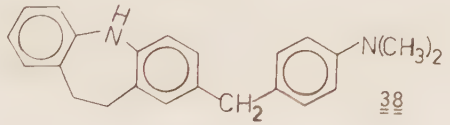
	gefunden III	berechnet 29
$-N(C\underline{H}_3)_2$, $-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$	11,5	14
$Ar_3-C-\underline{H}$	1	1
$-N-\underline{H}$	1,3	2
$Ar-\underline{H}$	13	18



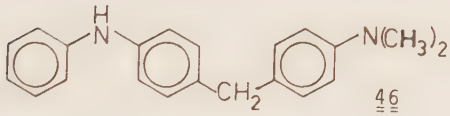
45

	gefunden IV	berechnet 45
$-N(C\underline{H}_3)_2$	7,7	6
$Ar_3-C-\underline{H}$	1	1
$-N-\underline{H}$	1,2	2
$Ar-\underline{H}$	16,7	20

Die dem Bis(4-dimethylaminophenyl)-methar (34) entsprechenden Diphenylmethanderivate 38 und 46 lassen sich auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen als mögliche Strukturen für II und IV jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.



38



46

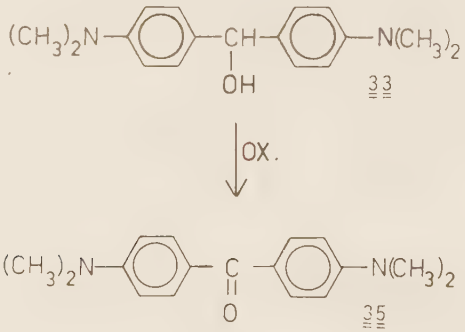
Weitere Reduktionsversuche mit Natriumborhydrid in Essigsäure oder Trifluoressigsäure nach Gribble und Lee[52] sowie mit Natriumcyanoborhydrid in Essigsäure führten schon beim Michler'schen Hydrol nicht zu aufarbeitbaren Produkten.

---

52) G.Gribble und R.Lee, Synthesis 1977, 172

5.4 Oxidation des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols

Versuche, das Carbinol 33 durch Oxidation mit aktivem Bleidioxid[21,53,54], aktivem Mangandioxid[55,56], Chloranil oder 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-benzochinon in inerten Lösungsmitteln möglichst vollständig in das Keton 35 zu überführen, brachten nicht das gewünschte Ergebnis.



Nach Oxidation mit aktivem Braunstein oder aktivem Bleidioxid in Chloroform oder Benzol waren im Dünnschichtchromatogramm eine Vielzahl von Produkten nachweisbar, die sich zum Teil beim Besprühen mit Eisessig/Ethanol blau oder violett färbten.

---

53) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.4/1b, S. 176, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1975

54) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3.Aufl., Bd.2, S. 775, F.Enke Verlag, Stuttgart 1978

55) Ref. 53, S. 491

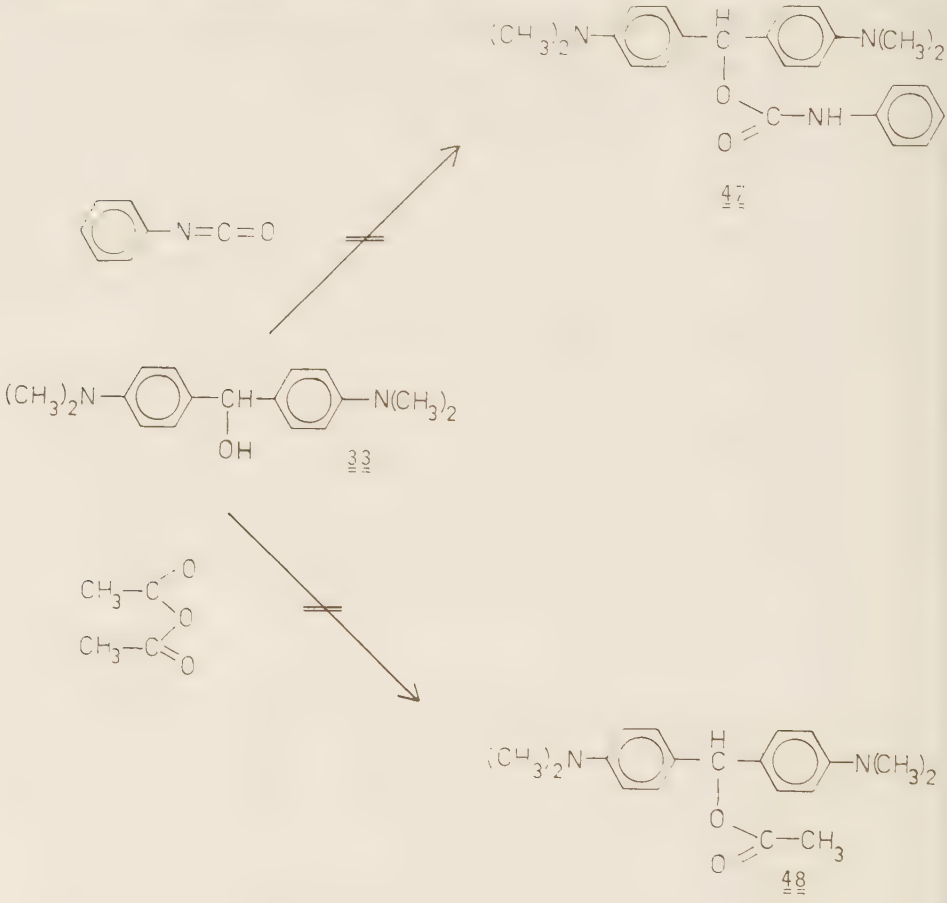
56) A.Fatiadi, Synthesis 1976, 65

Während unter diesen Produkten das Keton 35 nicht mit Sicherheit nachweisbar war, konnte es nach Oxidation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-benzochinon in absolutem Dioxan in geringer Menge isoliert werden.

Da nach diesen Ergebnissen die Chance, durch Oxidation von I oder II zu besser charakterisierbaren Produkten zu gelangen, für sehr gering gehalten wurde, wurden diese Untersuchungen zunächst nicht weiter verfolgt.

5.5 Derivatisierungsreaktionen

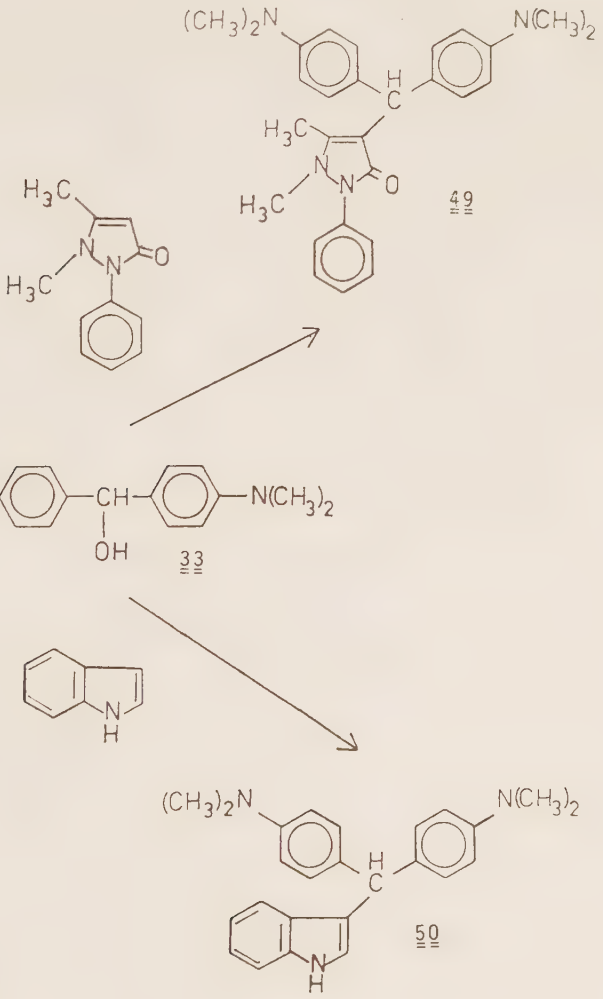
Wider Erwarten gelang es nicht, durch Umsetzung von 33 mit Phenylisocyanat[57] das Phenylurethan 47 oder durch Umsetzung mit Acetanhydrid[58] die O-Acetylverbindung 48 des Michler'schen Hydrols zu erhalten.



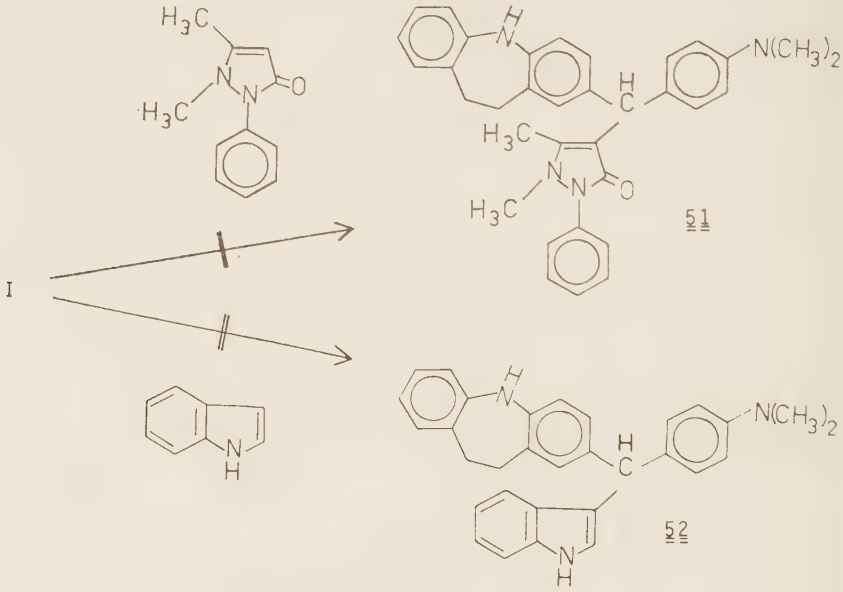
57) D.Satchell und R.Satchell, Chem.Soc.Rev. 4, 231 (1975)

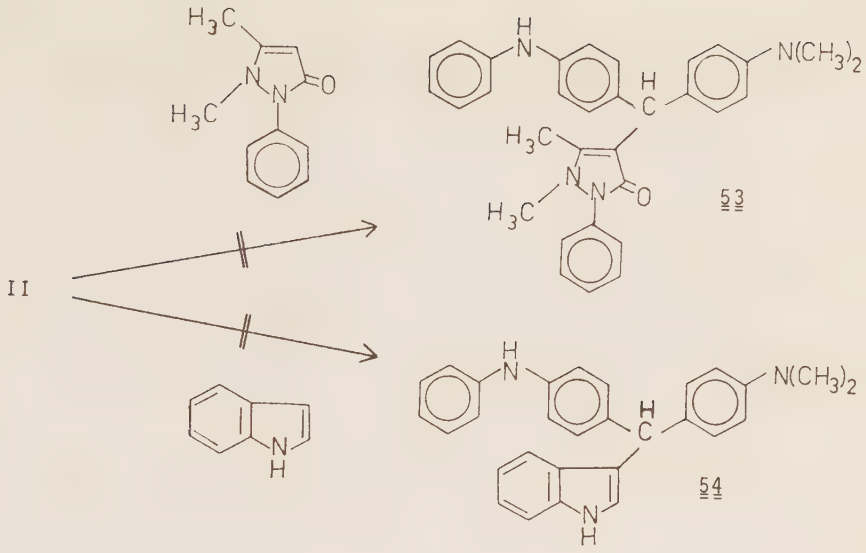
58) Ref. 20, S. 502

Dagegen führte die Umsetzung mit Phenazon oder Indol nach Hellmann und Opitz[30], die über das Carbenium-Ion 36 verläuft, mit guter Ausbeute zu den Produkten 49 und 50.



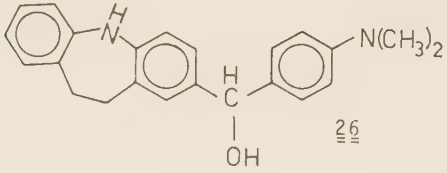
Versuche, I und II zu den entsprechenden Verbindungen 51 und 52 bzw. 53 und 54 umzusetzen, scheiterten. Führte man die Reaktion mit geschmolzenem Phenazon oder Indol, aber noch festem I oder II durch, so erfolgte keine Umsetzung, während bei weiterem Erhitzen, um eine homogene Schmelze zu erhalten, vollständige Zersetzung von I oder II eintrat.



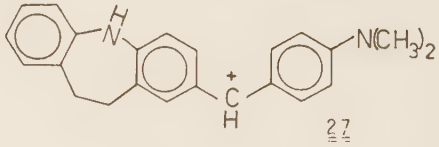

II
53
54

5.6 Schlußfolgerungen aus den Modellreaktionen an Diphenylmethanderivaten

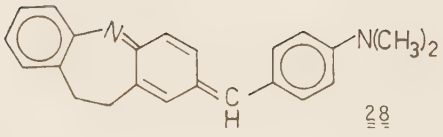
Die bei der Kondensation von Iminodibenzyl (4) und Diphenylamin (6) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) gebildeten Rohprodukte I und II unterscheiden sich in ihren chemischen Reaktionen und in ihren spektralen Daten erheblich von dem als Vergleichssubstanz eingesetzten Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanol (33).
Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen mußte die Hypothese, daß es sich bei I und II um Mischungen der Diphenylmethanderivate 26, 27, 28 oder 37, 55, 56 handelt, verworfen werden.



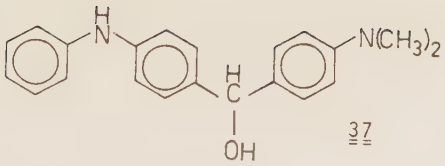
26



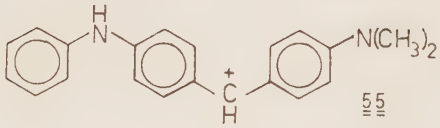
27



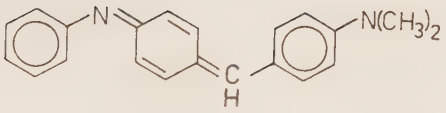
28



37



55



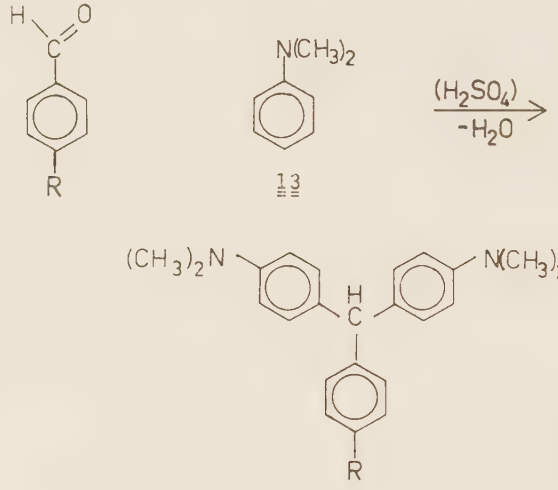
56

Trotz erheblicher Widersprüche fanden sich bei den Untersuchungen Hinweise darauf, daß sich doch Triarylmethanderivate gebildet haben; so deutete besonders das Massenspektrum der reduzierten Verbindung IV sowie die chemischen Verschiebungen in den ^{1}H-NMR-Spektren von III und IV darauf hin.
Zur Klärung dieser Widersprüche wurden Iminodibenzyl und Diphenylamin mit verschiedenen aromatischen Aldehyden kondensiert und die dabei erhaltenen Produkte mit den durch Kondensation von N,N-Dimethylanilin mit den entsprechenden Aldehyden gebildeten Triphenylmethanderivaten verglichen.

6 Triphenylmethane als Modellsubstanzen

6.1 Darstellung der Triphenylmethane

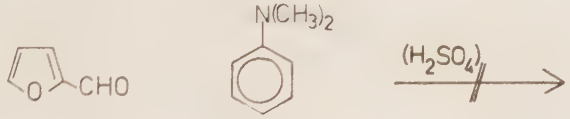
Zu Vergleichszwecken wurden verschiedene in 4-Stellung substituierte Benzaldehyde nach Gattermann und Wieland[21] mit N,N-Dimethylanilin (13) unter Zusatz von Schwefelsäure kondensiert.



13

R =	Aldehyd	Triphenylmethan
-H	14	15
$-NO_2$	57	61
-Cl	58	62
$-CH_3$	59	63
$-OCH_3$	60	64
$-N(CH_3)_2$	22	65

In allen Fällen konnten nach Umkristallisieren aus Ethanol die Leukobasen der entsprechenden Triphenylmethanfarbstoffe in guter Ausbeute erhalten werden.

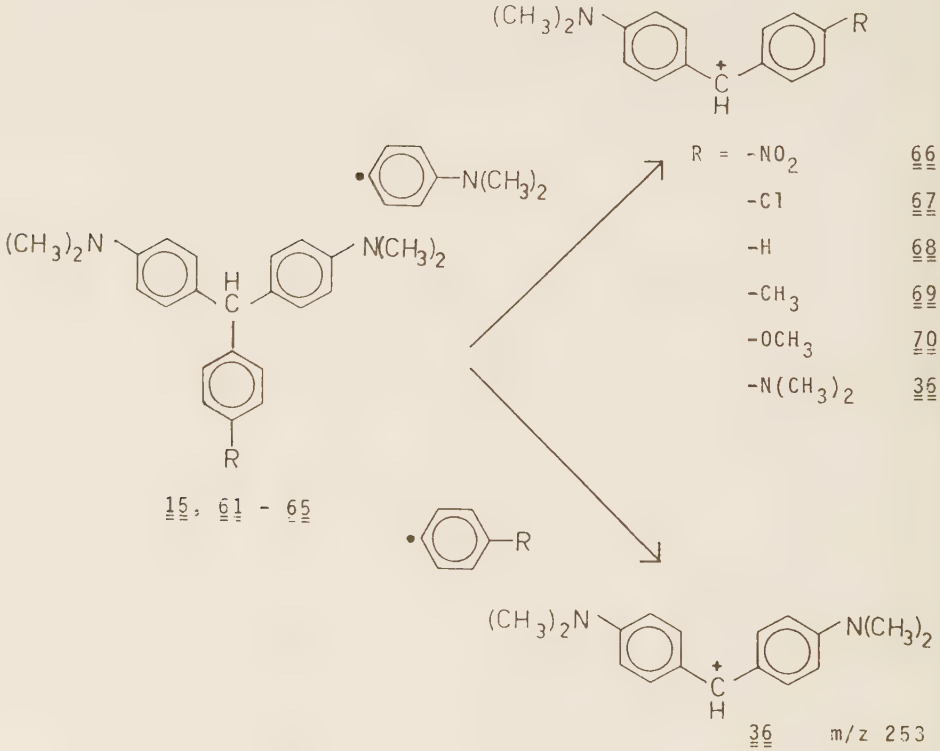


5 12

Bei dem Versuch, auch Furfural (5) unter diesen Bedingungen mit N,N,-Dimethylanilin umzusetzen, kam es dagegen zu einer völligen Zersetzung des Aldehyds.

6.2 Spektroskopische Untersuchung der gebildeten Triphenylmethane

In den IR-Spektren von 15 und 61 bis 65 fehlen erwartungsgemäß Absorptionsbanden zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} sowie oberhalb 3100 cm^{-1}, wie sie für C=O- bzw. O-H- und N-H-Valenzschwingungen typisch sind.



Im Massenspektrum tritt bei diesen Verbindungen neben dem jeweiligen Molpeak als Basispeak m/z 253 auf, was einer Abspaltung des aus dem jeweiligen Aldehyd stammenden, in 4-Stellung substituierten Phenylrestes entspricht.
Dieser Peak findet sich auch in den MS des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34) und des Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanols (35).
Als mögliche Struktur kämen entweder das mesomeriestabilisierte Carbenium-Iminium-Ion 36 oder nach einer Untersuchung von Bowie et al.[59] an verschiedenen Diphenylmethanderivaten ein substituiertes Phenyltropylium-Ion $C_{17}H_{21}N_2^+$ in Betracht.

Bei m/z 126,5 könnte es sich analog zu Beobachtungen von Eland und Danby[60] an nicht substituiertem Diphenylmethan um ein entsprechendes zweifach positiv geladenes Ion handeln.

Die aus den Molekülen durch Abspaltung eines N,N-Dimethylanilin-Restes gebildeten Ionen 66 bis 70 treten dagegen mit erheblich geringerer Intensität auf. Für R = $-N(CH_3)_2$ entsteht natürlich wieder 36.
Gemeinsames Merkmal von 15 und 61 bis 65 im ^{1}H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel Deuterochloroform) ist ein Singulett für das Methinproton bei 5,3 ppm. Lediglich für 61, d.h. für R = NO_2, erfährt dieses Singulett infolge des starken -I/-M-Effektes der Nitro-Gruppe eine geringe Tieffeldverschiebung zu 5,45 ppm.

---

59) J.Bowie, D.White und T.Bradshaw, J.Chem.Soc.Perkin Trans. 2 1972, 1966

60) J.Eland und C.Danby, J.Chem.Soc. 1965, 5935

7 Reaktionen des Iminodibenzyls mit aromatischen Aldehyden

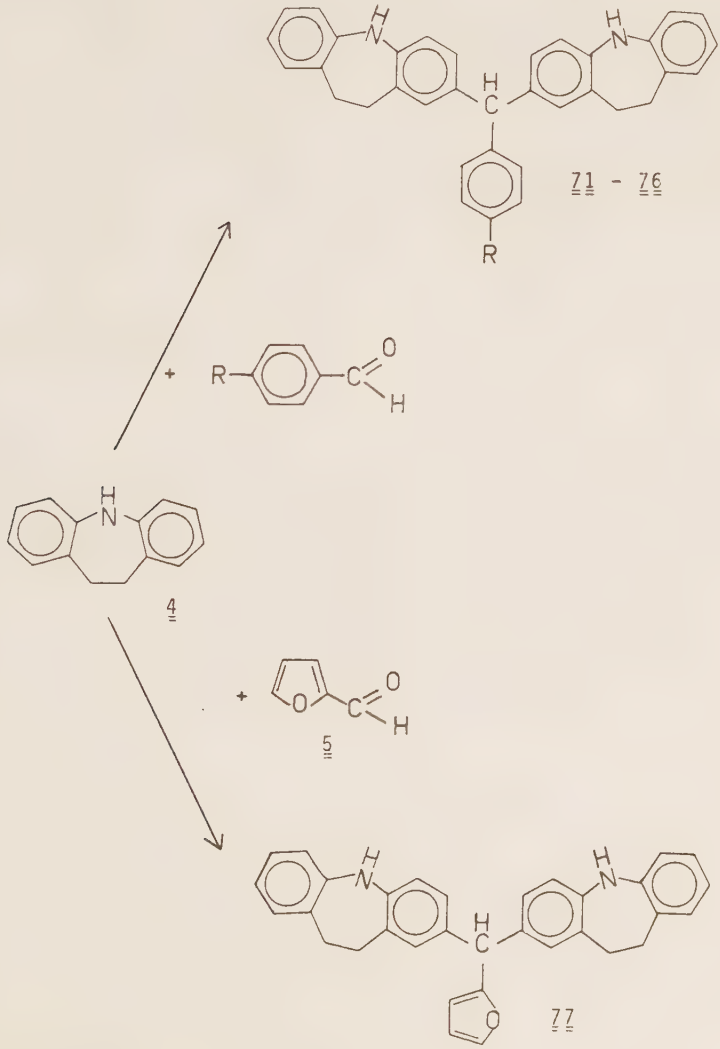
7.1 Reaktionsbedingungen

Die Beobachtung, daß bei der Behandlung der durch Kondensation von Iminodibenzyl (4) oder Diphenylamin (6) mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) gebildeten Rohprodukte I und II mit Natriumborhydrid die farbgebende Komponente fast quantitativ abnahm, führte zu der Annahme, daß sich diese Komponente möglicherweise erst im Laufe der Reaktion durch Oxidation des ursprünglichen Kondensationsproduktes bilden würde.

Es lag daher nahe, nach Möglichkeiten zu suchen, durch Abänderung der Reaktionsbedingungen die Bildung dieser Komponente zurückzudrängen. Dieses gelang schließlich fast quantitativ durch Arbeiten unter Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff, Herabsetzung der Säurekonzentration auf 0,1 mol pro 0,01 mol Iminodibenzyl und Arbeiten in größerer Verdünnung.

Außerdem wurde zum Alkalisieren der Ansätze stark verdünnte wäßrige Natronlauge verwendet, um einen Aussalzeffekt zu vermeiden, und der beim Alkalisieren gebildete Niederschlag nicht direkt abgesaugt, sondern mit Dichlormethan ausgeschüttelt, damit nicht während des Absaugens der noch feuchte Niederschlag durch Luftsauerstoff partiell oxidiert würde.

Auf diese Weise wurde Iminodibenzyl (4) mit p-Nitrobenzaldehyd (57), p-Chlorbenzaldehyd (58), Benzaldehyd (14), p-Tolylaldehyd (59), p-Methoxybenzaldehyd (60) und p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) sowie Furfural (5) umgesetzt und das entsprechend erhaltene Reaktionsprodukt jeweils aus 1-Pentanol umkristallisiert.



Einen Oberblick über die erhaltenen Produkte gibt die folgende Tabelle:

Tab. 1:

	R =	Farbe des Produktes	Farbe im DC*	Zersetzung	Ausbeute
71	$-NO_2$	orangegelb	gelb	140°	38,2%
72	-Cl	blaßrosa	grüngelb	160°	32,7%
73	-H	blaßrosa	grün	145°	63,4%
74	$-CH_3$	blaßrosa	grün	155°	62,8%
75	$-OCH_3$	gelbrosa	violett	145°	61,4%
76	$-N(CH_3)_2$	blaßgrün	blau	135°	38,3%
77		braun	braun	145°	48,7%

* nach Lagerung an der Luft

Im DC findet man jetzt auch mit neutralen Fließmitteln wie Methanol/Benzol oder Ethylacetat/Chloroform nur noch jeweils eine Zone bei Rf-Werten zwischen 0,65 und 0,8, die sich beim Liegen an der Luft wie oben angegeben färbt.

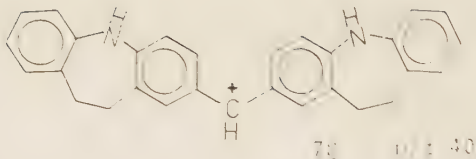
7.2 Spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte

7.2.1 IR-Spektroskopie

Außer einer breiten Absorptionsbande bei 3400 cm^{-1}, die der der N-H-Valenzschwingung des Iminodibenzyls entspricht, treten im IR-Spektrum keine weiteren Absorptionsbanden auf, die Rückschlüsse auf etwaige im Verlauf der Reaktion neugebildete funktionelle Gruppen gestatten würden.
Die Absorptionsbande der C=O-Valenzschwingung ist erwartungsgemäß bei keinem der Reaktionsprodukte 71 bis 77 mehr vorhanden.

7.2.2 Massenspektrometrie

Im MS treten die Molekülionen für 71 bis 76 mit großer relativer Intensität auf. Ähnlich wie bei 15 und 61 bis 65 tritt bei m/z 401 ein Peak für das aus den Molekülionen durch Abspaltung des 4-substituierten Phenylrestes - der aus dem jeweiligen Aldehyd stammt - gebildete Ion 78 auf. Dagegen finden sich die Ionen, die aus den Molekülionen durch Abspaltung eines Iminodibenzylrestes entstanden sind, nur mit sehr geringer relativer Intensität.
Bei 77 erhält man weder den Molpeak bei m/z 468 noch das Bruchstück m/z 401; infolge extrem starker Fragmentierung fehlen hier nahezu jegliche charakteristische Bruchstücke. Basispeak ist m/z 91, was auf einen Alkyl-substituierten Aromaten hinweist.



Auch bei 71 bis 76 kommt es infolge der zur Verdampfung der Substanzen benötigten hohen Temperatur der Ionenquelle von ca. 300° zu einer sehr starken und wenig spezifischen Fragmentierung, die eine weitere Auswertung der Massenspektren oder den Nachweis charakteristischer Bruchstücke sehr erschwert oder ganz unmöglich macht.

7.2.3 ^{1}H-NMR-Spektroskopie

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 71 bis 76 (Lösungsmittel Deuterochloroform) lassen sich gut mit denen von 15 und 61 bis 65 vergleichen; soweit es die Protonen betrifft, die aus dem jeweiligen Aldehyd stammen, entsprechen sich die chemischen Verschiebungen recht genau. Im Bereich der aromatischen Protonen überlagern sich diese Signale natürlich mit denen jener Protonen, die aus dem Iminodibenzyl stammen. Das Singulett für das Methin-Proton ist gegenüber dem bei 15 und 61 bis 65 um bis zu 0,1 ppm nach höherem Feld verschoben, erscheint also bei den einzelnen Verbindungen 71 bis 77 zwischen 5,2 und 5,4 ppm.
Während die chemische Verschiebung der Protonen der Ethylenbrücke des Iminodibenzyls gegenüber der Ausgangsverbindung ebenfalls nur wenig verändert ist, überrascht die Beobachtung, daß das breite Singulett für das NH-Proton des Iminodibenzyls in den Verbindungen 71 bis 77 jeweils zu einem Dublett aufgespalten ist. Es ist kaum einzusehen, mit welchem anderen Proton es hier zu einer Kopplung kommen sollte.
Da nach Austausch mit D_2O nur das Dublett des NH-Protons verschwindet, während alle übrigen Signale auch in Bezug auf ihre Kopplungen völlig unverändert bleiben, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei diesem "Dublett" gar nicht um ein Dublett, sondern um zwei sich teilweise überlagernde Singuletts handelt. Damit ergibt sich aber die Frage, warum die beiden NH-Protonen in 71 bis 77 jeweils nicht magnetisch äquivalent sein sollten.

Während demnach die chemischen Verschiebungen durchaus die postulierten Strukturen 71 bis 77 zu bestätigen scheinen, stimmt die durch Integration der entsprechenden Signale ermittelte Anzahl der jeweiligen Protonen in keinem Falle auch nur annähernd mit den tatsächlichen Verhältnissen für diese Strukturen überein.

So entspricht das Verhältnis zwischen Methin-Proton und NH-Protonen niemals dem theoretischen Wert von 1 : 2, sondern beträgt in allen Fällen ca. 2 : 3.

Das Verhältnis zwischen den Protonen der Ethylenbrücke bei 3,0 ppm und den aromatischen Protonen liegt bei 71 bis 75 nicht bei 8 : 18, wie es die Theorie erfordert, sondern das Integral für die aromatischen Protonen ist stets kleiner.

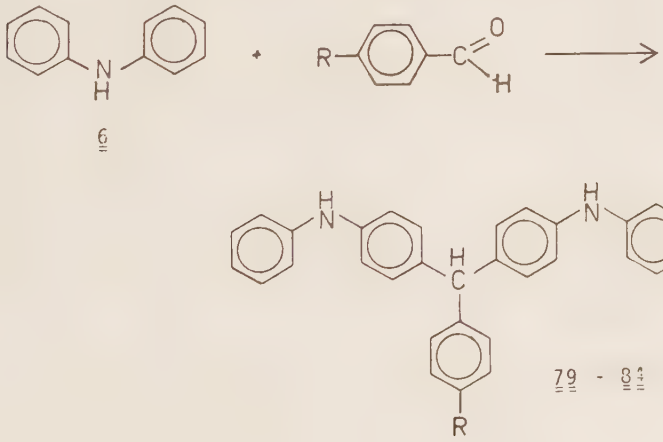
Bei 76 wird ein entsprechender Vergleich dadurch erschwert, daß sich die Signale für die Protonen der Ethylenbrücke und der Dimethylaminogruppe überlagern.

Bei 77 ist für die aus dem Furfural stammenden Protonen natürlich eine andere chemische Verschiebung zu erwarten, als sie die der 4-substituierten Benzaldehyde aufweisen, aber auch hier stimmt die aus den Integralen der entsprechenden Signale ermittelte Anzahl der Protonen nicht mit den theoretischen Werten für die Struktur 77 überein.

8 Reaktionen des Diphenylamins mit aromatischen Aldehyden

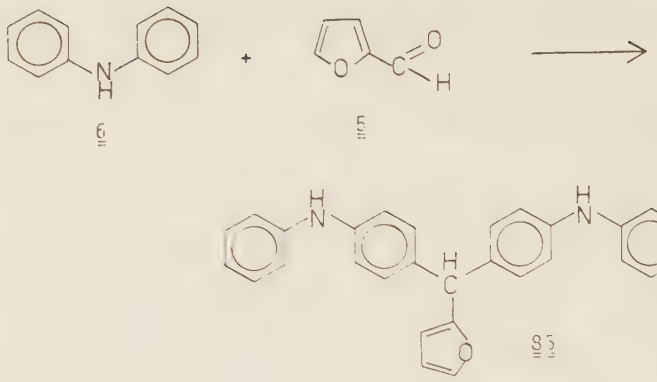
8.1 Reaktionsbedingungen

Setzt man Diphenylamin (6) unter den beim Iminodobenzyl beschriebenen Bedingungen mit p-Nitrobenzaldehyd (57), p-Chlorbenzaldehyd (58), Benzaldehyd (14), p-Tolylaldehyd (59), p-Methoxybenzaldehyd (60), p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) und Furfural (5) um, so gelingt es auch hier, die Bildung der Oxidationsprodukte zurückzudrängen. Nach dem Umkristallisieren aus 1-Pentanol erhält man die Produkte 79 bis 85, bei denen es sich nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen um einheitliche Substanzen zu handeln scheint.



6

79 - 85



6 5 85

Einen Oberblick über die erhaltenen Produkte 79 bis 85 gibt die folgende Tabelle:

Tab. 2:

	R =	Farbe des Produktes	Farbe im DC*	Zersetzung	Ausbeute
79	$-NO_2$	gelb	gelb	90°	20,3%
80	-Cl	rosa	grüngelb	105°	14,6%
81	-H	rosa	grün	100°	24,4%
82	$-CH_3$	rosa	grün	90°	24,6%
83	$-OCH_3$	rotbraun	blaugrün	85°	22,8%
84	$-N(CH_3)_2$	gelb	blau	80°	8,5%
85		braun	braunrot	85°	23,1%

* nach Lagerung an der Luft

Die Ausbeute ist bei allen Produkten 79 bis 85 erheblich geringer als bei den entsprechenden bei der Kondensation der Aldehyde mit Iminodibenzyl gebildeten Produkte 71 bis 77, was darauf zurückzuführen ist, daß die Umsetzung beim Diphenylamin unter den gewählten Reaktionsbedingungen in keinem Fall quantitativ verläuft. Auch nach 24stündigem Rühren sind in den Ansätzen stets noch beide Ausgangsverbindungen nachweisbar.

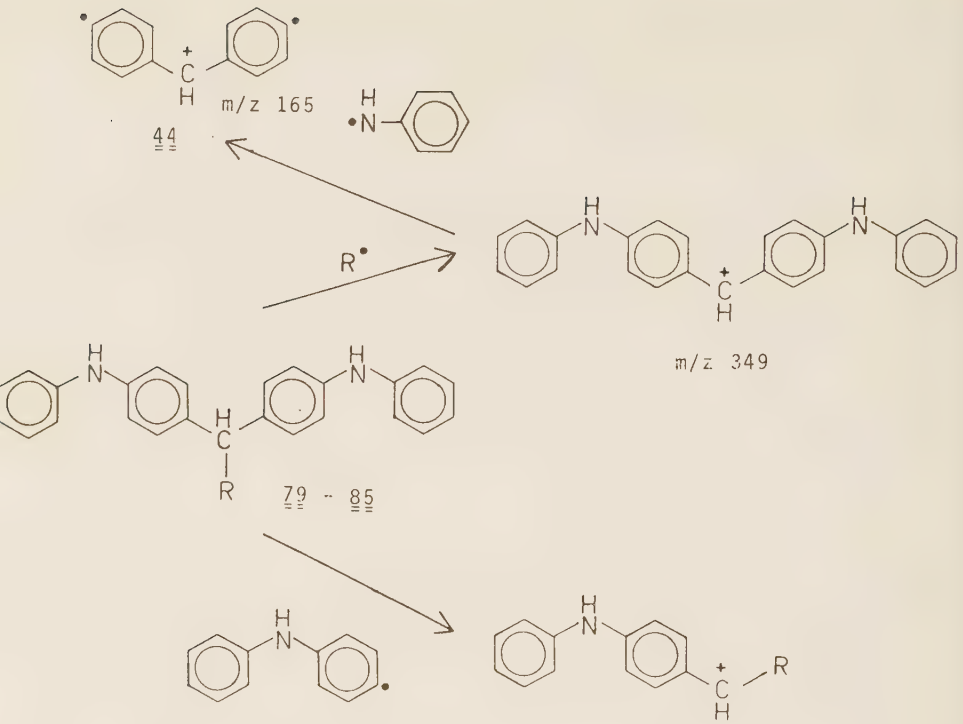
8.2 Spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte

8.2.1 IR-Spektroskopie

Ähnlich wie bei den Produkten 71 bis 77 erscheint auch bei 79 bis 85 eine Absorptionsbande bei 3390 cm^{-1}, die einer N-H-Valenzschwingung zuzuordnen ist und in ihrer Lage in etwa der N-H-Valenzschwingung des Diphenylamins entspricht. Dagegen findet man auch hier keine Absorptionsbande einer Carbonylfunktion, die zwischen 1650 und 1800 cm^{-1} zu erwarten wäre.

8.2.2 Massenspektrometrie

Obwohl es auch bei 79 bis 85 infolge der zur Verdampfung der Substanzen benötigten hohen Temperatur der Ionenquelle wieder zu einer sehr starken thermischen Zersetzung kommt, lassen sich doch einige charakteristische Fragmentionen mit deutlicher Intensität nachweisen.
Einen Oberblick über die wichtigsten Fragmentierungsreaktionen geben das folgende Zerfallsschema und die folgende Tabelle:



Tab. 3:

Produkt	M^+/rel.Int.	M-$C_{12}H_{10}N$/rel.Int.	$C_{25}H_{21}N_2^+$	$C_{13}H_9^+$
	m/z =	m/z =	m/z 349	m/z 165
79	471/18%	303/ 9%	24%	100%
80	460/22%	292/59%	35%	100%
81	426/39%	258/ 64%	38%	100%
82	440/17%	272/100%	16%	84%
83	456/51%	288/ 50%	24%	100%
84	469/52%	301/100%	12%	43%
85	416/33%	248/100%	4%	94%

Neben dem bereits von 71 bis 76 bekannten Bruch einer Bindung am tertiären C-Atom unter Abspaltung des 4-substituierten Phenyl-Restes oder eines Diphenylamin-Restes kommt es vor allen Dingen zur Abspaltung von zwei C_6H_6N-Resten aus m/z 349 unter Bildung von m/z 165, was bei 71 bis 76 nicht möglich war.

8.2.3 ^{1}H-NMR-Spektroskopie

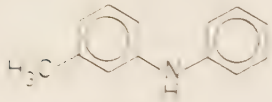
In den ^{1}H-NMR-Spektren von 79 bis 85 erscheint wie erwartet das Singulett für das Methin-Proton bei 5,3 bis 5,4 ppm. Auffällig ist wiederum die Tatsache, daß für die NH-Protonen nicht ein Singulett, sondern ein "Dublett" aus zwei sich teilweise überlagernden Singuletts auftritt. Ansonsten stimmen die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen recht genau mit denen der entsprechenden Verbindungen 71 bis 77 überein.

Bei der Integration der einzelnen Signale läßt sich erneut beobachten, daß die Höhe der Integrale und damit die Anzahl der jeweiligen Protonen keineswegs mit den Verhältnissen übereinstimmt, wie sie bei den Strukturen 79 bis 85 zu erwarten wären. Das Verhältnis zwischen NH-Protonen und Methin-Proton scheint wiederum eher bei 3 : 2 als bei 2 : 1 zu liegen. Weitere Aussagen sind allerdings schwer zu treffen, weil beim Diphenylamin neben den aromatischen weitere Protonen fehlen, die als "Sonde" Rückschlüsse auf das Verhältnis zwischen Diphenylamin und Aldehyd in den gebildeten Produkten zulassen würden.

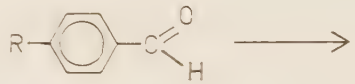
9 Reaktionen des 3-Methyldiphenylamins mit aromatischen Aldehyden

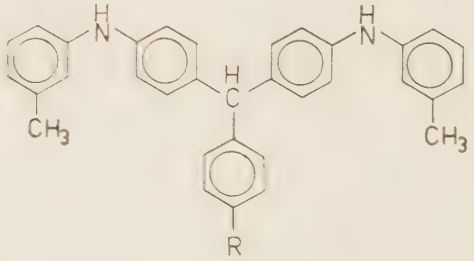
9.1 Reaktionsbedingungen

Um in den ^{1}H-NMR-Spektren eine "Sonde" zu haben, die Rückschlüsse auf das molare Verhältnis zwischen Diarylamin und Aldehyd in den Kondensationsprodukten zuläßt, wurde statt Diphenylamin 3-Methyldiphenylamin (86) als Ausgangsverbindung gewählt und mit p-Nitrobenzaldehyd (57), p-Tolylaldehyd (59) und p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) umgesetzt. Es war zu erwarten, daß die Methylgruppe in m-Stellung zur Amino-Gruppe den Reaktionsverlauf nicht wesentlich beeinflussen sollte.



86





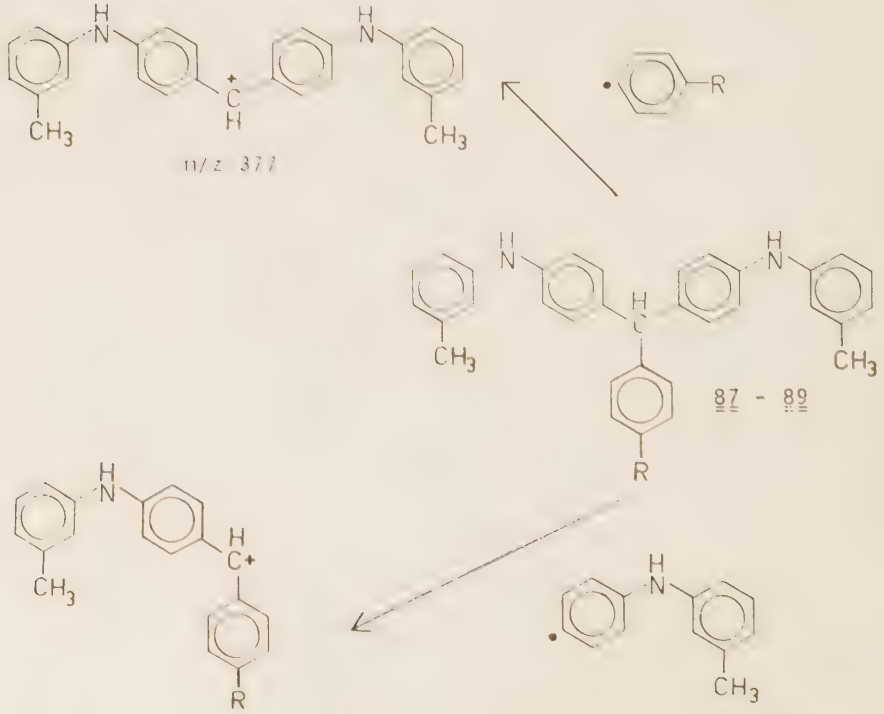
R =	$-NO_2$	87
	$-CH_3$	88
	$-N(CH_3)_2$	89

Während das für die Bildung von 87 und 88 auch zutraf, verlief die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd ausgesprochen uneinheitlich, so daß das gewünschte Reaktionsprodukt 89 mittels Säulenchromatographie aus dem stark verharzten Rohprodukt abgetrennt werden mußte.

9.2 Spektroskopische Untersuchungen

In den IR-Spektren von 87 bis 89 kommt es erwartungsgemäß bei Wellenzahlen > 1500 cm^{-1} zu keinen wesentlichen Veränderungen gegenüber den entsprechenden Produkten 79, 82 und 84.

In den Massenspektren findet man sowohl die Molekül-Ionen bei m/z 499, 468 und 497, die daraus durch Abspaltung des 3-Methyldiphenylamin-Restes gebildeten Fragmentionen bei m/z 317, 286 und 315 sowie das durch Abspaltung des 4-substituierten Phenyl-Restes gebildete Fragmention m/z 377.



In den ^{1}H-NMR-Spektren tritt zusätzlich zu den bereits von 79, 82 und 84 bekannten Signalen ein weiteres Signal für die Protonen der Methylgruppe des 3-Methyldiphenylamins bei 2,1 ppm auf. Oberraschenderweise handelt es sich dabei jedoch nicht um ein Singulett, sondern um ein Dublett oder zwei sich überlagernde Singuletts. Auch das Signal für die NH-Protonen ist wiederum aufgespalten, außerdem kommt es auch noch zu einer teilweisen Überlagerung mit dem Singulett des Methin-Protons.

Nach der Integration liegt das Verhältnis zwischen NH-Protonen und Methin-Proton wiederum nicht bei 2 : 1, sondern bei 3 : 2. Gleiches gilt bei 88 für die Integrale der beiden unterschiedlichen Methylgruppen bei 2,3 und 2,1 ppm.

Ebenso ist bei 87 das Verhältnis zwischen den Protonen der Methylgruppe bei 2,3 ppm und den zur Nitrogruppe o-ständigen Protonen bei 8,1 ppm nicht 3 : 1, sondern eher nur 2 : 1.

Bei 89 beträgt das Verhältnis zwischen den Protonen der aromatischen Methylgruppe und denen der Dimethylaminogruppe bei 2,9 ppm nicht wie erwartet 1 : 1, sonder eher 3 : 2 oder 4 : 3.

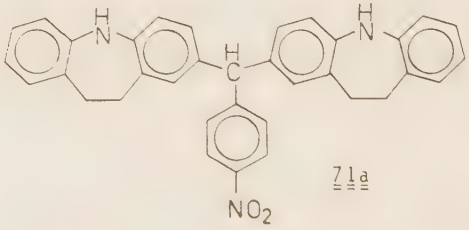
Da bei den Protonen, die sich bezüglich ihrer Herkunft eindeutig einer der beiden Ausgangsverbindungen zuordnen ließen, das Verhältnis genau dem dieser Ausgangsverbindung entsprach, lag es nahe zu vermuten, daß die Produkte nicht durch Kondensation von zwei Molekülen aromatischem Amin mit einem Molekül Aldehyd, sondern eventuell durch Kondensation der Ausgangsverbindungen im Verhältnis 3 : 2 entstanden waren.

10 Untersuchungen zur Bildung oligomerer Kondensationsprodukte

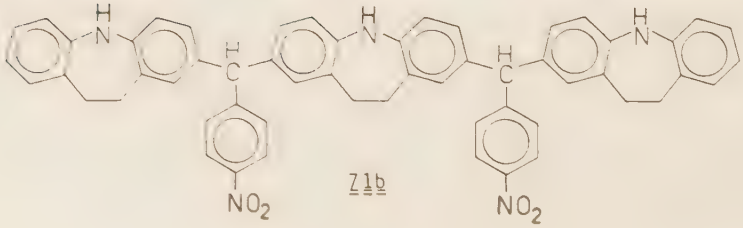
10.1 Osmometrische Bestimmung der Molmassen

Um festzustellen, ob es tatsächlich zur Bildung höhermolekularer Kondensationsprodukte gekommen war, wurden für einige exemplarische Verbindungen osmometrische Molmassenbestimmungen durchgeführt.

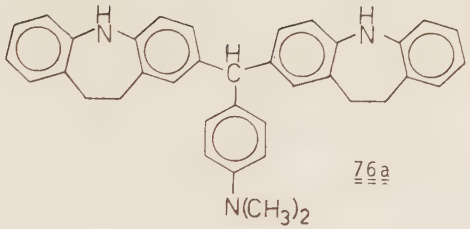
Erste Versuche mit Chloroform als Lösungsmittel führten für 71, 76 und 89 zu Molmassen von 700, 718 und 697, die fast genau in der Mitte zwischen den zu erwartenden Ergebnissen von 523/852 für 71a/71b, 521/848 für 76a/76b und 498/812 für 89a/89b lagen.



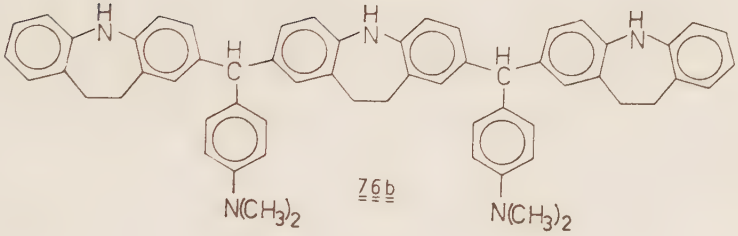
71a



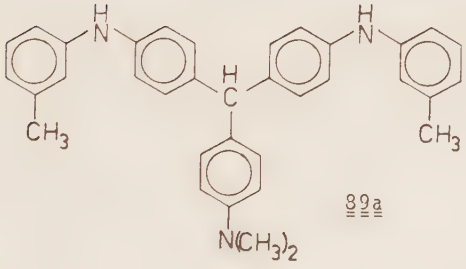
71b



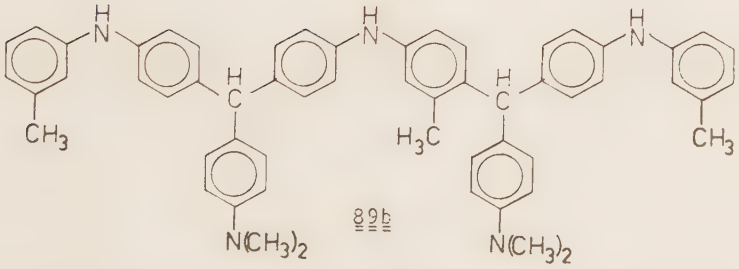
76a



76b



89a



89b

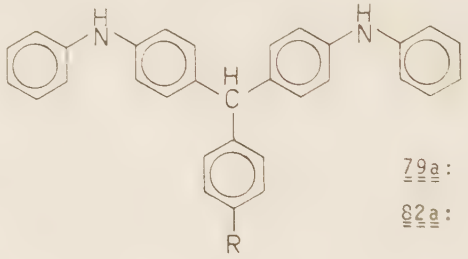
Bei einer zur Einschätzung der Genauigkeit der Methode durchdeführten Vergleichsmessung mit 61 ergab sich eine Abweichung von +5% vom theoretischen Wert von 376.

Da die Ergebnisse für 71, 76 und 89 keine eindeutige Aussage zuließen und daher keineswegs befriedigen konnten und da es bei 76 und 89 zudem zu einer deutlichen Blaufärbung der Lösung im Verlauf der Messung kam, wurden die Versuche mit Benzol als Lösungsmittel wiederholt.

Für 71 und 76 findet man nun Werte von 826 und 821, die von den theoretischen Werten für die Strukturen 76b und 81b jeweils nur um ca. 3% abweichen.

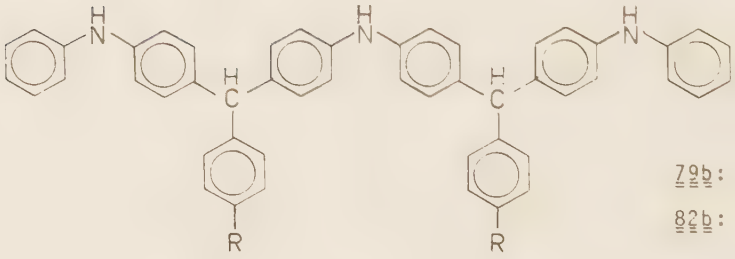
Für 89 dagegen wurde jetzt sogar nur noch eine Molmasse von 597 festgestellt.

Daraufhin wurde auch für 79 und 82 eine Molmassenbestimmung nach derselben Methode durchgeführt.



79a: R = $-NO_2$

82a: R = $-CH_3$



79b: R = $-NO_2$

82b: R = $-CH_3$

Die Ergebnisse von 612 und 675 lagen jedoch auch hier zwischen den theoretischen Werten von 472/774 für 79a/79b und 441/712 für 82a/82b.

Während die Untersuchungen dafür sprachen, daß es sich bei 71 und 76 tatsächlich um die 3 : 2- Kondensationsprodukte 71b und 76b handelte, mußte die Frage, ob es sich bei 79, 82 urd 89 um die entsprechenden 2 : 1- Kondensationsprodukte 79a, 82a und 89a oder die 3 : 2- Kondensationsprodukte 79b, 82b und 89b handelte, weiterhin offen bleiben.

10.2 Massenspektrometrische Untersuchungen zur Molmasse

Da die osmometrische Bestimmung der Molmassen nur partiell zum Erfolg geführt hatte, wurde der Versuch gemacht, mittels massenspektrometrischer Methoden zu genaueren und eindeutigeren Aussagen zu gelangen.

Dafür sollten in Anbetracht der bei EI (electron impact; Elektronenstoß-Ionisation) zu beobachtenden starken thermischen Zersetzung der Substanzen besonders jene massenspektrometrischen Verfahren geeignet sein, die infolge ihrer schonenden Ionisationsbedingungen zu geringerer Fragmentierung und einem hohen Anteil an Molekülionen führen, wie FD (field desorption; Felddesorption)[61], CI (chemical ionisation; chemische Ionisation)[62], DCI (desorption chemical ionisation)[63] oder FAB (fast atom bombardement)[64].

---

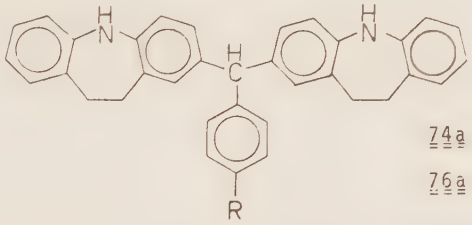
61) H.Beckey und H.Schulten, Angew.Chem. 87, 425 (1975)

62) W.Richter und H.Schwarz, Angew.Chem. 90, 449 (1978)

63) R.Cotter, Anal.Chem. 52, 1589A (1980)

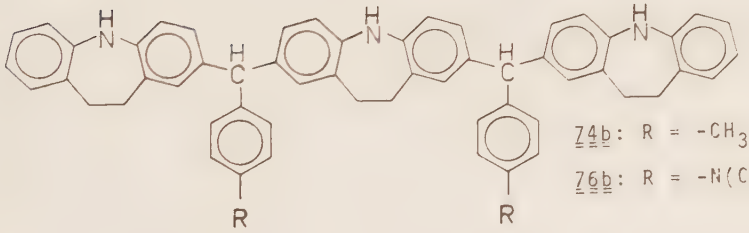
64) F.Devienne und J.Rouston, Org.Mass Spectr. 17, 173 (1982)

Tatsächlich konnten mittels DCI mit Ammoniak als Reaktandgas für 74, 76, 77 und 89 durch Nachweis der jeweiligen $M+H^+$-Ionen bei m/z 790, 848, 742 und 812 die Strukturen 74b, 76b, 77b und 89b gesichert werden. Während bei 74 und 77 $M+H^+$-Ionen bei m/z 493 und 469 für die Strukturen 74a und 77a ganz fehlen, tritt bei 76 bei m/z 522 zusätzlich auch das $M+H^+$-Ion von 76a auf.



74a: R = $-CH_3$

76a: R = $-N(CH_3)_2$



74b: R = $-CH_3$

76b: R = $-N(CH_3)_2$

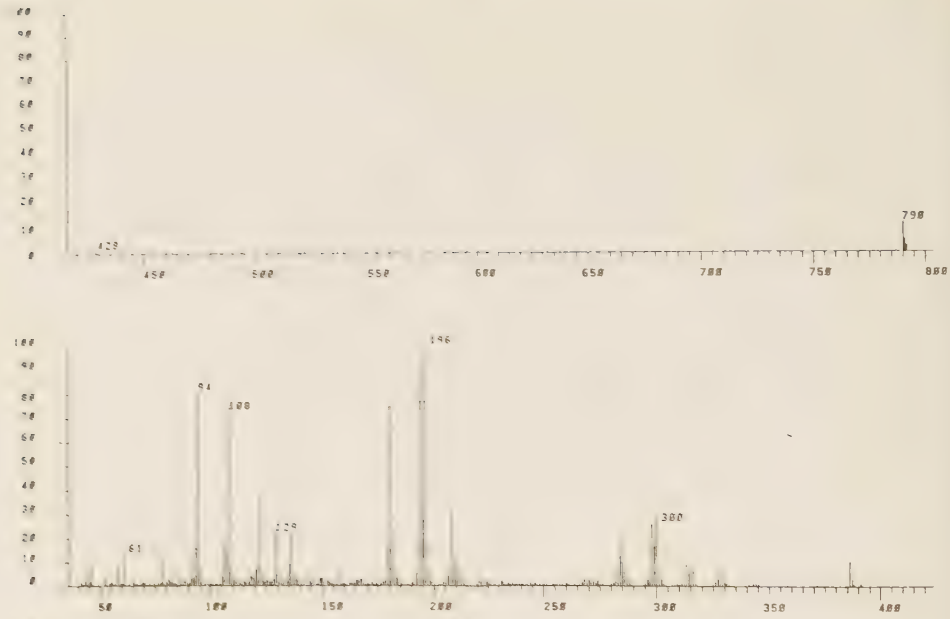


Abb. 6: DCI-Massenspektrum von 74

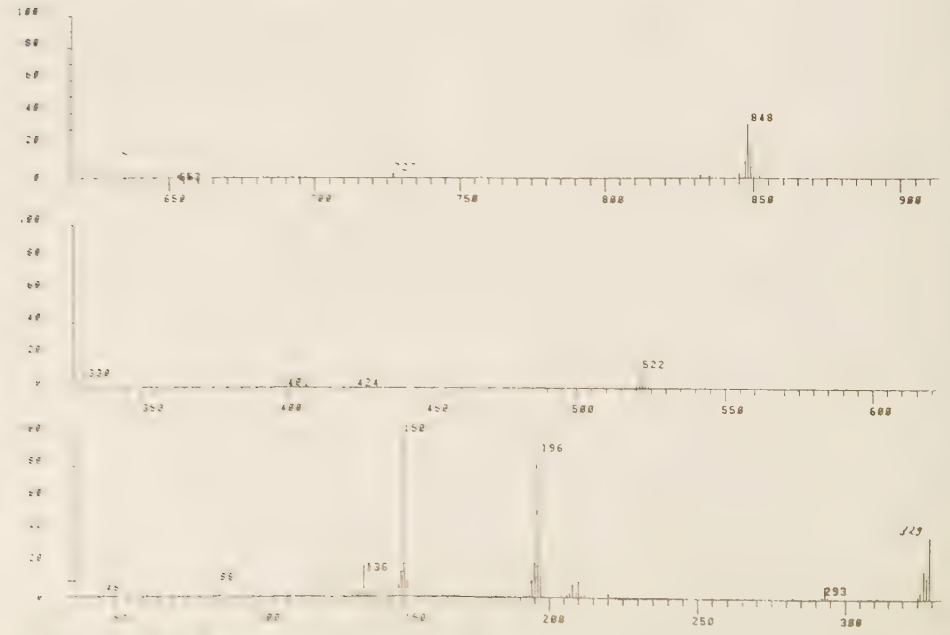
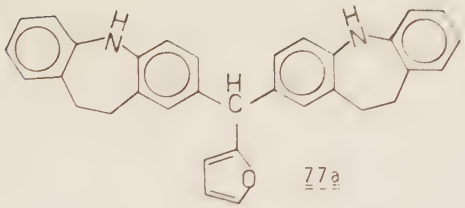
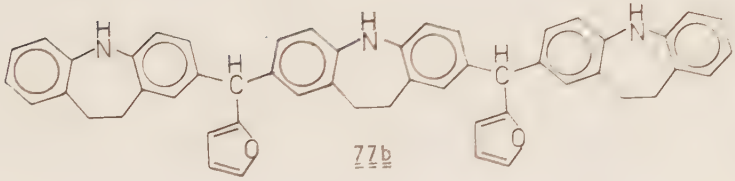


Abb. 7: DCI-Massenspektrum von 76



77a



77b

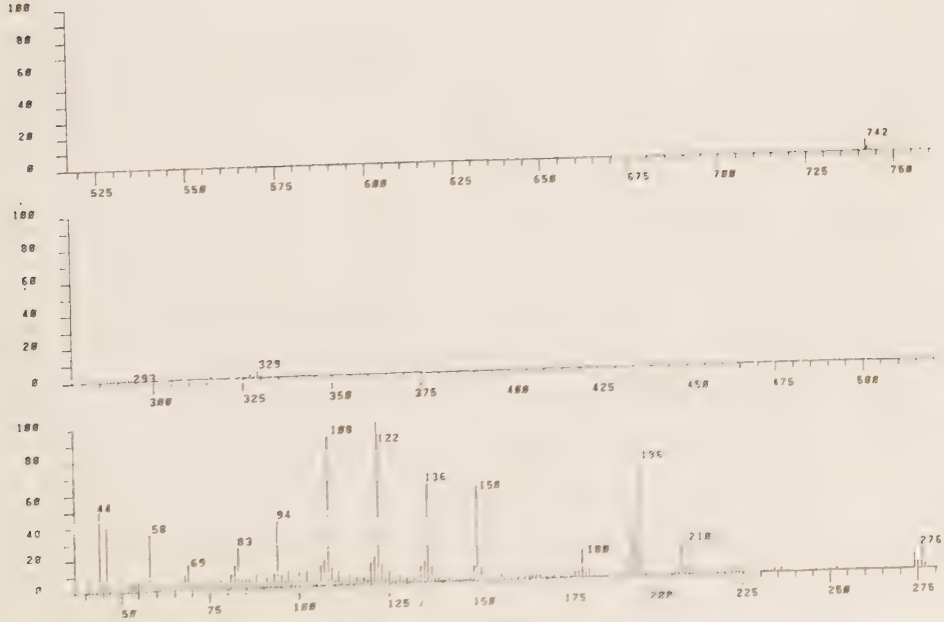


Abb. 8: DCI-Massenspektrum von 77

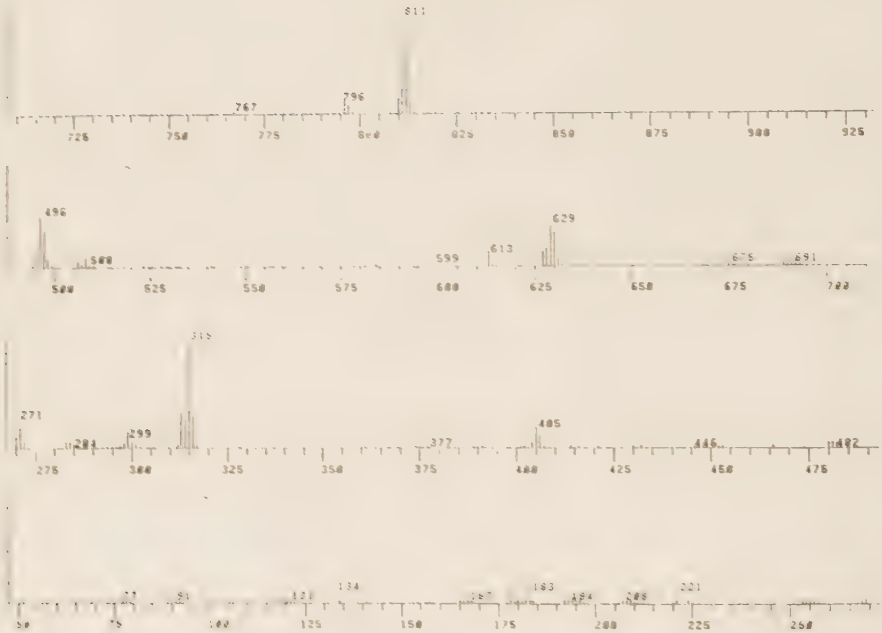
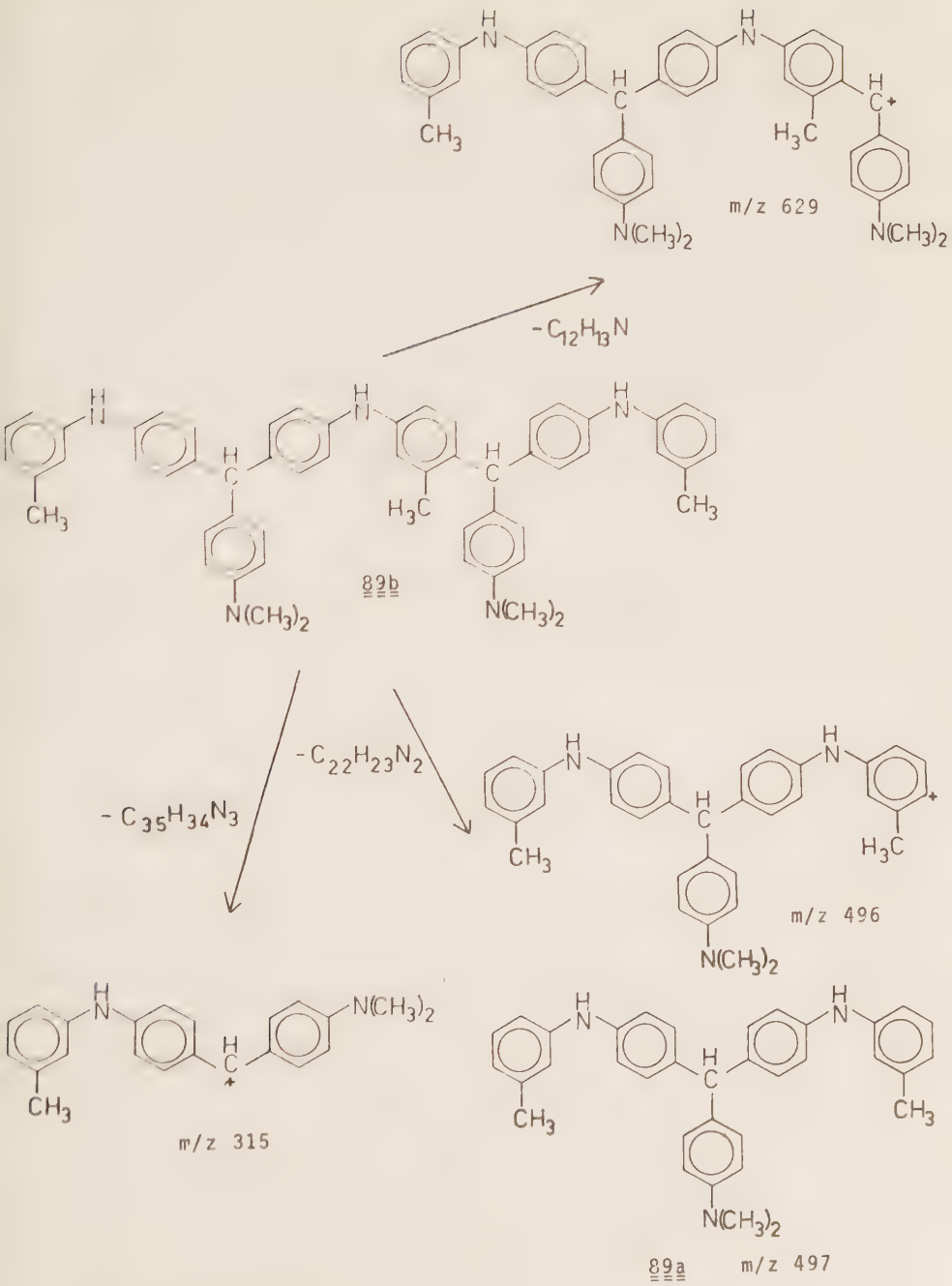


Abb. 9: EI Massenspektrum von 89

Ähnlich findet man im EI-Spektrum von 89 nicht nur das Molekülion 89b mit m/z 811, sondern auch m/z 497, wobei es sich in diesem Fall aber nicht um das Molekülion 94a handeln muß, sondern eventuell nur um einen Isotopenpeak des sehr intensiven Fragmentions mit m/z 496 handeln kann. Die Fragmentionen bei m/z 629, 496 und 315 entstehen durch Bruch der Bindungen an den tertiären C-Atomen unter Abspaltung des 3-Methyldiphenylamin- und/oder des 4-Dimethylaminoprenylrestes.


m/z 629
$-C_{12}H_{13}N$
89b
$-C_{35}H_{34}N_3$
$-C_{22}H_{23}N_2$
m/z 496
m/z 315
89a
m/z 497

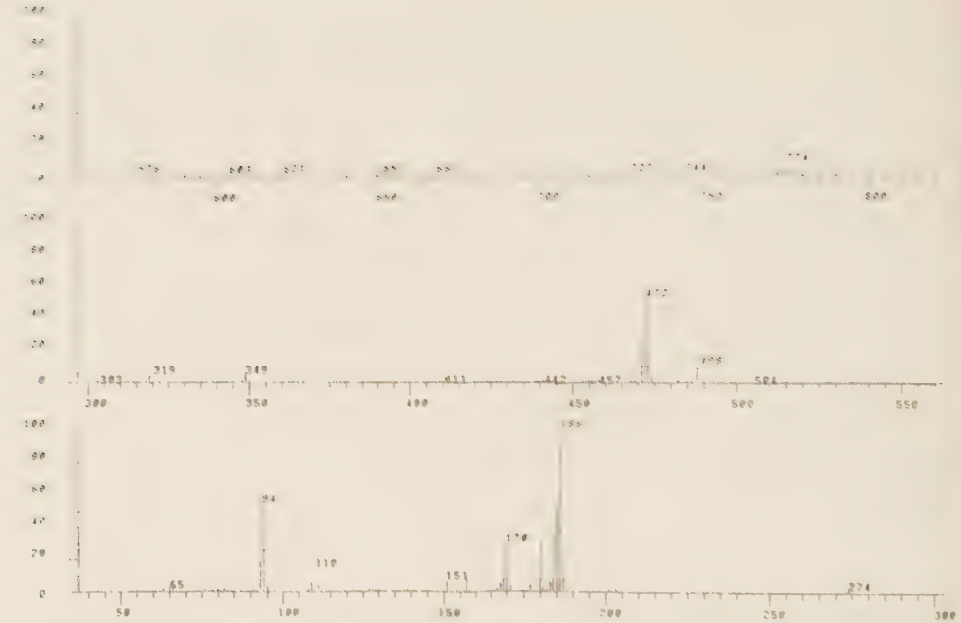


Abb. 10: DCI-Massenspektrum von 79

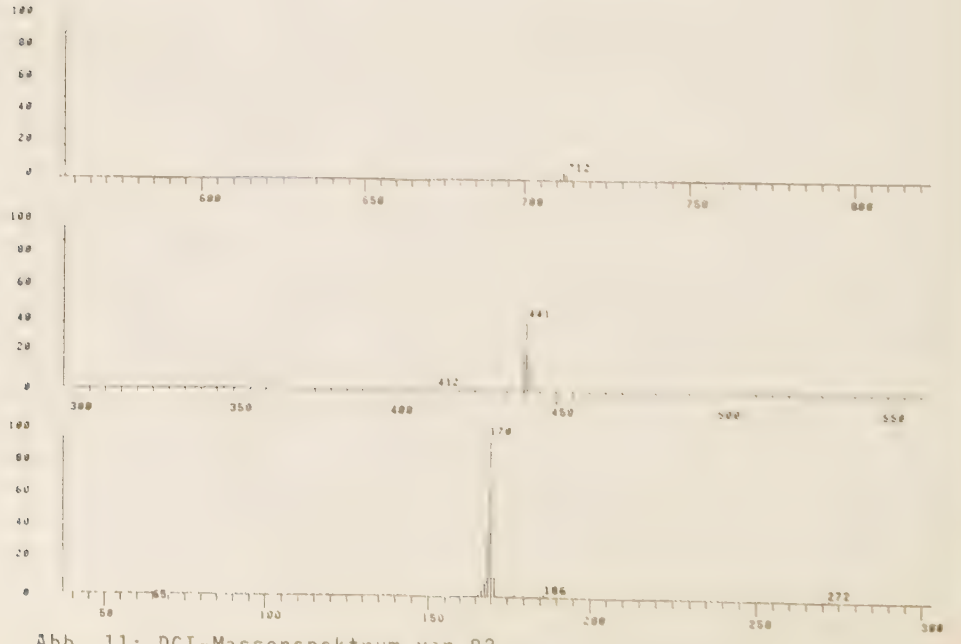


Abb. 11: DCI-Massenspektrum von 82

Im Gegensatz dazu findet man bei 79 und 82 im EI-Spektrum bei m/z 471 und 440 die Molekülionen und im DCI-Spektrum bei m/z 472 und 441 die $M+H^+$-Ionen der 2 : 1- Kondensationsprodukte 79a und 82a, während die $M+H^+$-Ionen der 3 : 2-Kondensationsprodukte 79b und 82b im DCI-Spektrum nur mit sehr geringer Intensität auftreten und möglicherweise nur einer Nebenkomponente zuzuordnen sind.

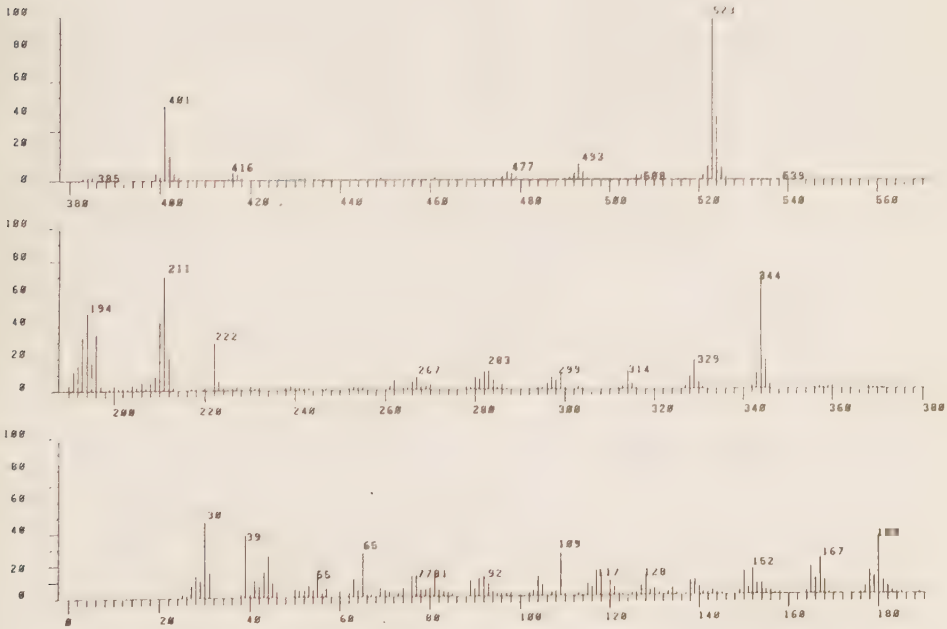
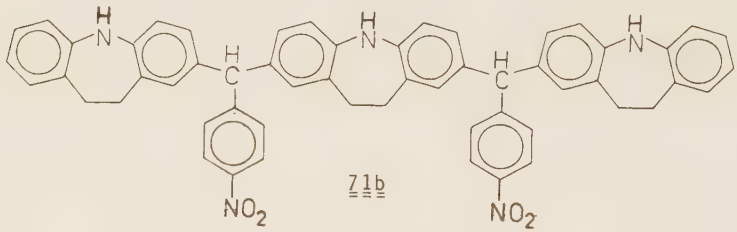


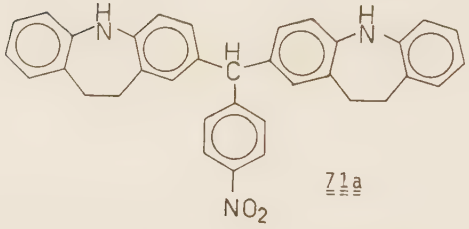
Abb. 12: EI-Massenspektrum von 71

Oberraschenderweise erhält man sowohl im EI- als auch im DCI-MS von 71, das nach der osmometrischen Bestimmung der Molmasse eine solche von 826 und damit Struktur 71b haben müßte, jedoch nur m/z 523 bzw. 524, was dem M^+- bzw. $M+H^+$-Ion von 71a entspricht.

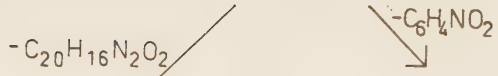
Das Fragmention bei m/z 401 entsteht durch Abspaltung des 4-Nitrophenyl-Restes aus dem Molekülion. Während die Entstehung der Fragmentionen bei m/z 344 und 211 nicht ohne weiteres einleuchtend ist, handelt es sich bei m/z 194 um den Iminodibenzyl-Rest.

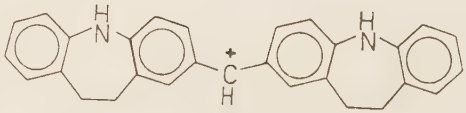


71b

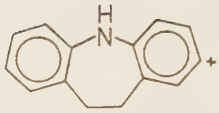


71a





m/z 401



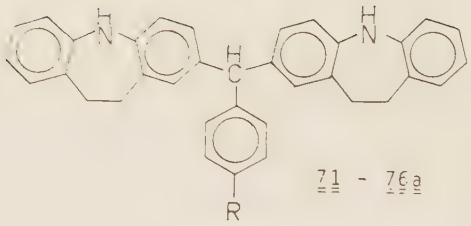
m/z 194

In den EI-MS von 79, 81, 82, 83, 84 und 85 lassen sich jeweils sowohl die Molekülionen für die 2 : 1- Kondensationsprodukte 79a (m/z 471), 81a (m/z 426), 82a (m/z 440), 83a (m/z 456), 84a (m/z 469) und 85a (m/z 416) wie auch für die 3 : 2- Kondensationsprodukte 79b (m/z 773), 81b (m/z 683), 82b (m/z 711), 83b (m/z 743), 84b (m/z 769) und 85b (m/z 663) nachweisen.

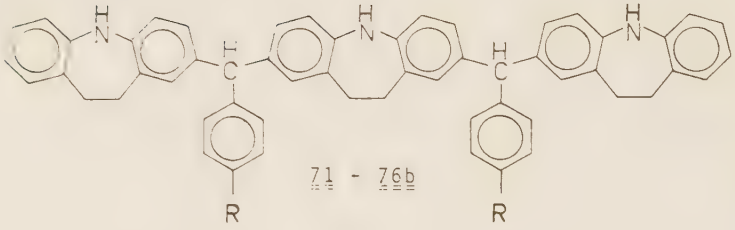
Bei 77 findet man auch im EI-MS lediglich das Molekülion des 3 : 2- Kondensationsproduktes 77b (m/z 741).

In den EI-MS der übrigen Verbindungen erhält man jeweils das Molekülion des 2 : 1- Kondensationsproduktes, also 71a (m/z 523), 72a (m/z 512), 73a (m/z 478), 74a (m/z 492), 75a (m/z 508), 76a (m/z 521), 80a (m/z 460), 87a (m/z 499), 88a (m/z 468) und 89a (m/z 497).

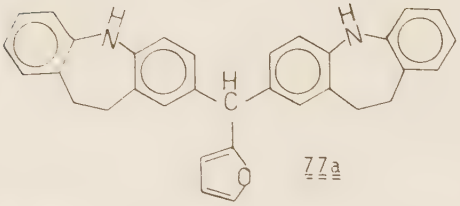
Eine Übersicht über die nachgewiesenen Produkte geben die folgenden Tabellen:



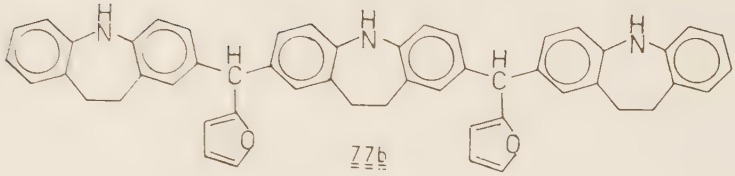
71 - 76a



71 - 76b



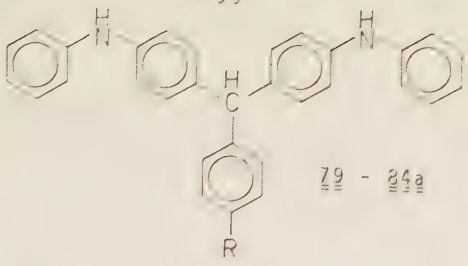
77a



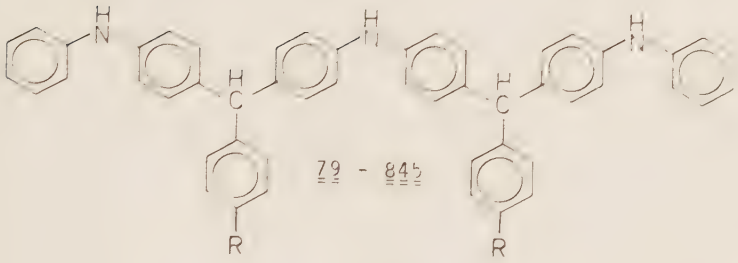
77b

Tab. 4:

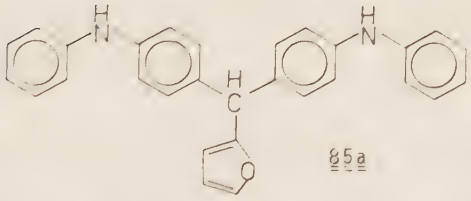
R =	Verbindung	m/z	Nachweis	Verbindung	m/z	Nachweis
$-NO_2$	71a	523	EI,DCI	71b	851	osmometr.
-Cl	72a	512	EI	72b	829	-
-H	73a	478	EI	73b	761	-
$-CH_3$	74a	492	EI	74b	789	DCI
$-OCH_3$	75a	508	EI	75b	821	-
$-N(CH_3)_2$	76a	521	EI,DCI	76b	847	DCI, osmometr.
	77a	468	-	77b	741	EI,DCI



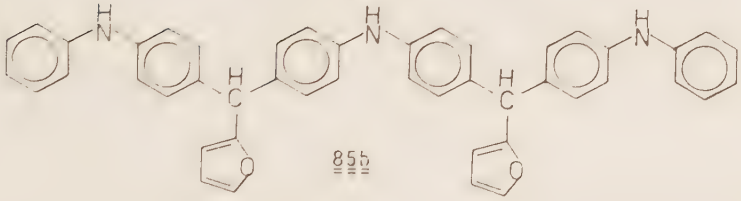
79 - 84a



79 - 84b



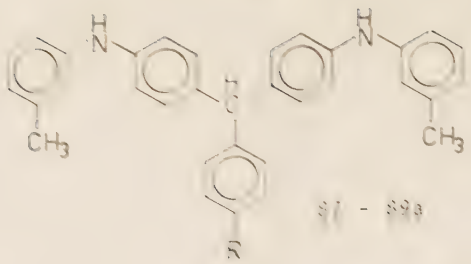
85a



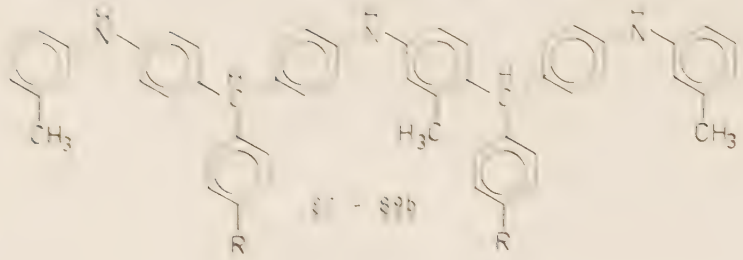
85b

Tab. 5:

R =	Verbindung	m/z	Nachweis	Verbindung	m/z	Nachweis
$-NO_2$	79a	471	EI,DCI	79b	773	(EI,DCI)
-Cl	80a	460	EI	80b	751	-
-H	81a	426	EI	81b	683	EI
$-CH_3$	82a	440	EI,DCI	82b	711	EI,(DCI)
$-OCH_3$	83a	456	EI	83b	743	EI
$-N(CH_3)_2$	84a	469	EI	84b	769	EI
	85a	416	EI	85b	663	EI



87 - 89a



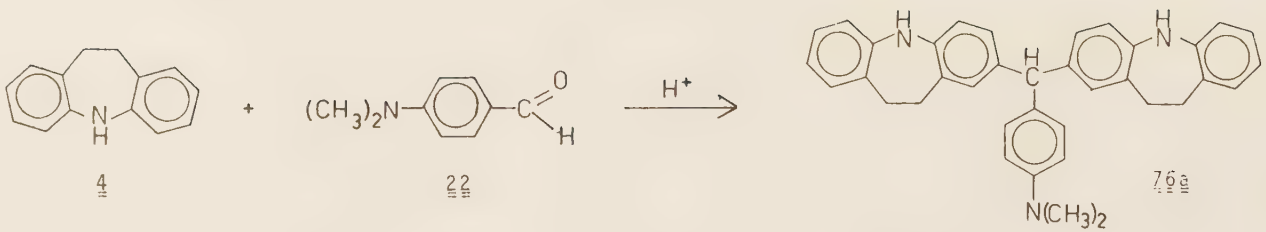
87 - 89b

Tab. 6:

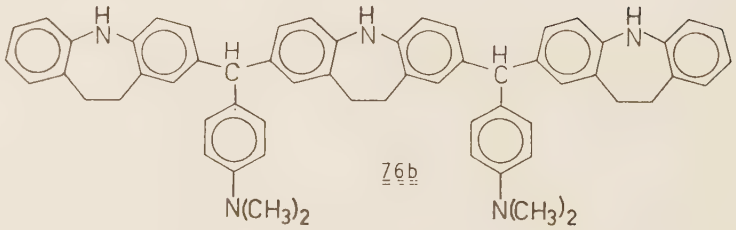
R	Verbindung	m/z	Nachweis	Verbindung	m/z	Nachweis
$-NO_2$	87a	498	FI	87b	815	-
$-CH_3$	88a	468	FI	88b	753	-
$-N(CH_3)_2$	89a	497	FI	89b	811	DCI

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, handelt es sich zumindestens in den meisten Fällen um Gemische der 2 : 1- und der 3 : 2- Kondensationsprodukte, womit auch erklärbar ist, warum bei der osmometrischen Molmassenbestimmung Werte auftraten, die mitten zwischen den entsprechenden theoretischen Werten lagen.

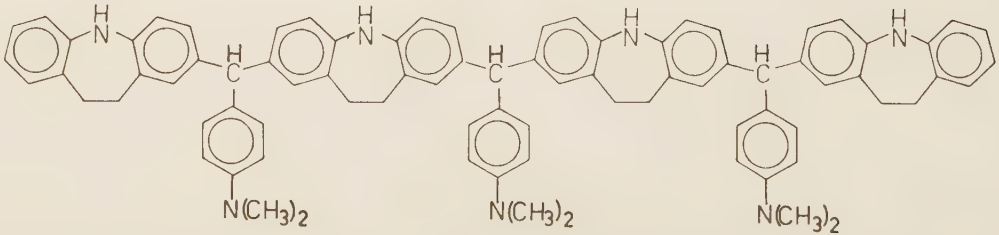
Diese Beobachtung findet ihre Bestätigung durch die FD-MS (Felddesorptions-Massenspektrometrie) von 76 und 89, wo nicht nur die Molekülionen m/z 521 und m/z 497 für die 2 : 1- Kondensationsprodukte und die Molekülionen m/z 847 und m/z 811 für die 3 : 2- Kondensationsprodukte, sondern sogar Molekülionen für die 4 : 3- Kondensationsprodukte 76c und 89c bei m/z 1173 und m/z 1125 auftreten, deren Existenz zudem durch das gleichzeitige Auftreten der entsprechenden doppelt geladenen Ionen bei halber Masse abgesichert wird. Bei 94 findet man bei m/z 719,5 sogar das doppelt geladene Ion des Molekülions eines 5 : 4- Kondensationsproduktes mit m/z 1439.



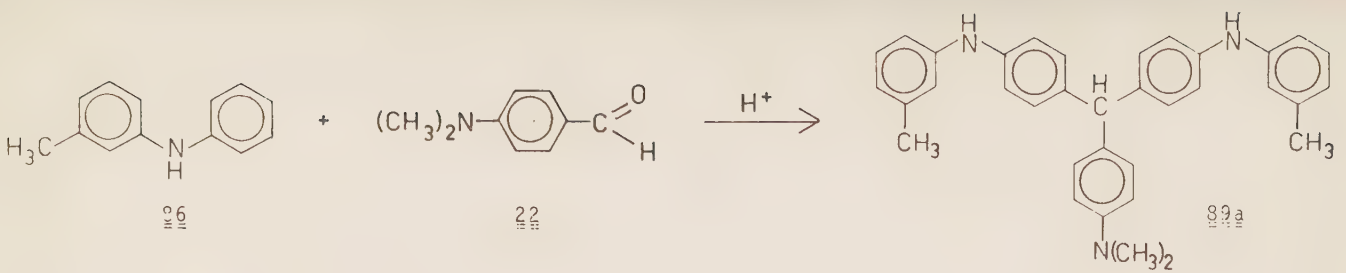
4 22 76a



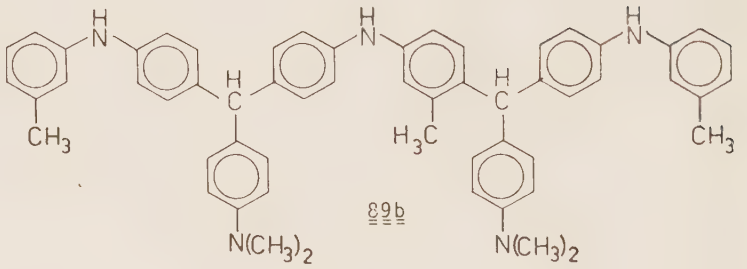
76b



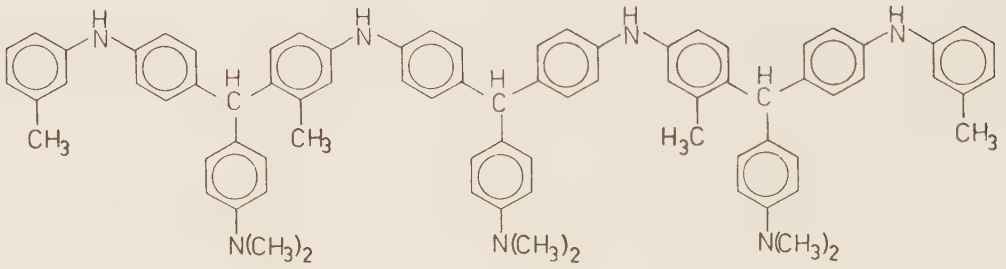
76c



96 22 89a



89b



89c

11 Versuche der Trennung der oligomeren Kondensationsprodukte

11.1 Trennung mittels analytischer HPLC

Nachdem auf Grund der massenspektrometrischen Untersuchungen feststand, daß es sich zumindest bei den meisten der gebildeten Kondensationsprodukte 71 bis 77, 79 bis 85 und 87 bis 89 um Mischungen von Oligomeren handelt, wurde versucht, diese Mischungen auf chromatographischem Wege zu trennen und die prozentualen Anteile der einzelnen Komponenten in der jeweiligen Mischung festzustellen.
Erneute Versuche durch Variation des Fließmittels zu einer dünnschichtchromatographischen Trennung der Gemische zu kommen, führten schließlich zum Erfolg. Mit Dichlormethan/ n-Hexan gelang es, die länglichen Zonen früherer Chromatogramme in mehrere Einzelflecke aufzutrennen, die sich beim Liegen an der Luft alle in gleicher Weise färbten; dies kann als deutlicher Hinweis darauf gewertet werden, daß es sich um chemisch sehr ähnliche Substanzen handeln muß.

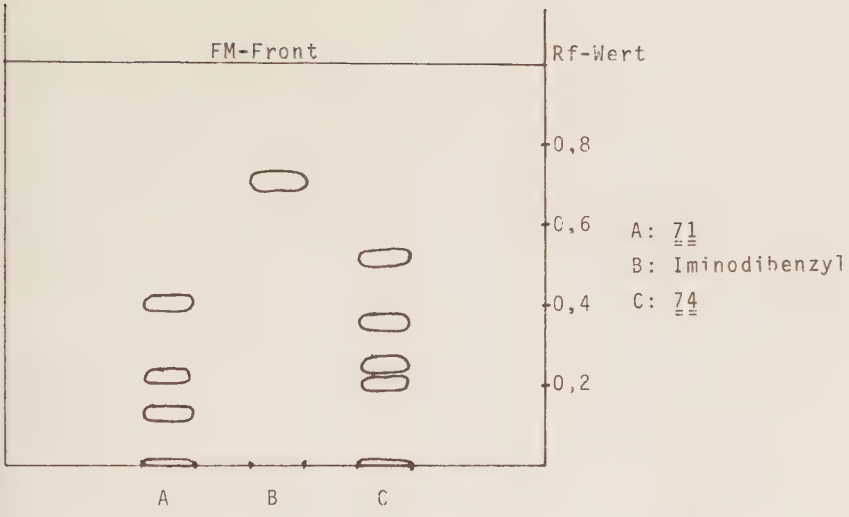


Abb. 13: DC von 71 und 74

Fließmittel: Dichlormethan/n-Hexan 75/25
stationäre Phase: Kieselgel 60 F_{254} Merck (DC-Folie)

Eine mengenmäßige Abschätzung einzelner Komponenten war auf diesem Wege jedoch nicht möglich.
Als Methode der Wahl bot sich hier die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC; high performance liquid chromatography) an. Mittels HPLC (Säule: Kieselgel; mobile Phase: Methanol/Dichlormethan/n-Hexan) wurde nicht nur eine eindeutige Trennung der verschiedenen Oligomeren, sondern auch eine ungefähre quantitative Bestimmung ihres jeweiligen Anteils in den Produkten 71 bis 77, 79 bis 85 und 87 bis 89 erreicht.

Abb. 14: Chromatogramme (HPLC) von 71 und 74

HPLC von 71
Säule: Kieselgel
Fließmittel: n-Hexan 60
Dichlormethan 40
Methanol 1

HPLC von 74
Säule: Kieselgel
Fließmittel: n-Hexan 55
Dichlormethan 45
Methanol 1

Durch on-line-UV-Messung konnte festgestellt werden, daß die UV-Spektren der einzelnen Fraktionen einer Trennung praktisch identisch sind, was ein weiterer Hinweis darauf ist, daß es sich um Oligomere oder somit eine statistische Verteilung handelt.

11.2 Anreicherung einzelner Komponenten in den Kondensationsprodukten

Da eine präparative Auftrennung derart komplex zusammengesetzter Mischungen sehr schwierig erschien, wurde nach Möglichkeiten gesucht, zu einer Anreicherung einzelner Komponenten in den Kondensationsprodukten zu kommen.
Auf der anderen Seite waren die Möglichkeiten zur Abänderung der Reaktionsbedingungen bereits sehr stark eingeschränkt, da es bei Erhöhung der Reaktionstemperatur oder der Säurekonzentration sowie in Gegenwart von Licht oder Luftsauerstoff zu einem größeren Anteil unerwünschter Nebenprodukte kommt. Es boten sich hier also nur noch zwei Wege an, nämlich eine Verkürzung der Reaktionszeit oder eine Veränderung des molaren Konzentrationsverhältnisses der Ausgangsverbindungen.
Beides führt jedoch lediglich dazu, daß die Aufarbeitung der Kondensationsprodukte durch größere Mengen nicht umgesetzter Ausgangsverbindungen erschwert wird, ohne an deren komplexer Zusammensetzung etwas zu ändern.
Eine Reinigung der Produkte über eine kurze Kieselgelsäule führt ebenfalls nur zu einer leichten Verschiebung innerhalb einzelner Fraktionen.
Bei mehrfachem Umkristallisieren kommt es zu einer Anreicherung der großen Fraktionen zu Lasten der kleineren sowie zu einer Anreicherung der Komponenten mit größerer Retentionszeit.
Beide Veränderungen sind aber zu gering, um sie praktisch ausnutzen zu können.

11.3 Versuche zur chromatographischen Auftrennung der Kondensationsprodukte

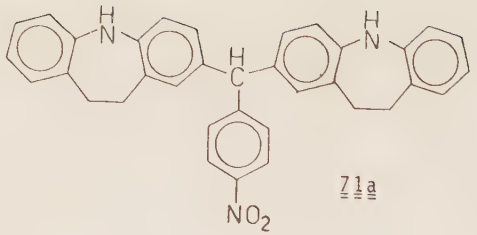
Da es nicht gelang, die Kondensationsprodukte mittels Säulenchromatographie in ihre Komponenten aufzutrennen, wurde versucht, die unterschiedlichen Molmassen der einzelnen Oligomeren zu einer Trennung mittels Gelfiltration zu nutzen. Tatsächlich gelang es, an einer Sephadex-LH 20-Säule mit Tetrahydrofuran als Elutionsmittel zu einer Anreicherung einzelner Komponenten zu gelangen. Hierbei wurden die Einzelsubstanzen in umgekehrter Reihenfolge wie bei der HPLC eluiert. Da bei der Gelfiltration die Substanzen in der Reihenfolge fallender Molmassen eluiert werden, kann man davon ausgehen, daß in diesem Falle bei der HPLC umgekehrt die Komponenten mit der geringsten Molmasse auch die kürzeste Retentionszeit aufweisen und mit zunehmender Molmasse auch längere Retentionszeiten resultieren.
Bei mehrmaligem Umkristallisieren kommt es demnach also zu einer leichten Anreicherung der offensichtlich geringfügig schwerer löslichen höhermolekularen Komponenten.
Eine völlige Auftrennung der Kondensationsprodukte in die einzelnen Fraktionen oder auch nur eine Abtrennung einzelner Komponenten gelang jedoch auch mittels Gelfiltration nicht.

11.4 Spektroskopische Untersuchung der mittels präparativer HPLC isolierten Reinsubstanzen

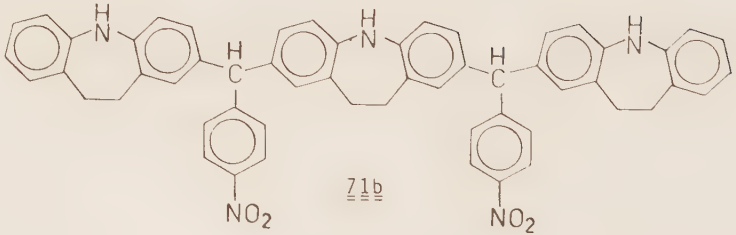
Als letzte Möglichkeit blieb eine Trennung der Gemische mittels präparativer HPLC. Mit dieser Methode gelang es, an einer Kieselgelsäule mit Methanol/Dichlormethan/n-Hexan als mobiler Phase aus 71 und 74 jeweils die drei Hauptkomponenten in einer Reinheit von mehr als 95% zu isolieren.
Bei den ^{1}H-NMR-Spektren der drei aus 71 isolierten Produkte fällt sofort auf, daß sie sich sowohl in den chemischen Verschiebungen wie auch in Bezug auf die auftretenden Kopplungen praktisch nicht unterscheiden. In Deuterochloroform als Lösungsmittel erscheinen folgende Signale:

δ = 3,0	ppm	m	$-CH_2-CH_2$
5,4	ppm	s	Ar_3C-H
6,0	ppm	s (austauschbar)	-N-H
6,75	ppm	m	Ar-H
7,1	ppm	m	Ar-H
7,3	ppm	m	Ar-H
8,15	ppm	d	Ar-H (ortho zur NO_2-Gruppe)

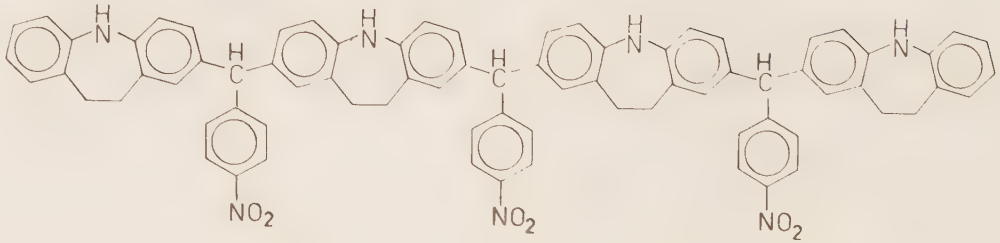
Unterschiede bestehen lediglich in der Größe der entsprechenden Integrale, d.h. in der Anzahl der jeweiligen Protonen. Demnach handelt es sich um die 2 : 1-, 3 : 2- und 4 : 3-Kondensationsprodukte 71a, 71b und 71c.



71a



71b



71c

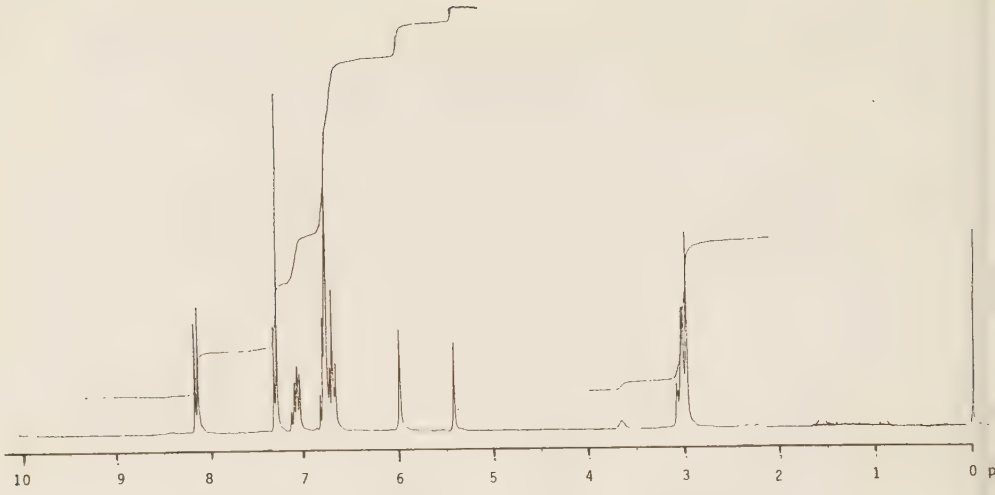


Abb. 15: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz) der Mischung 7|1 in $CDCl_3$

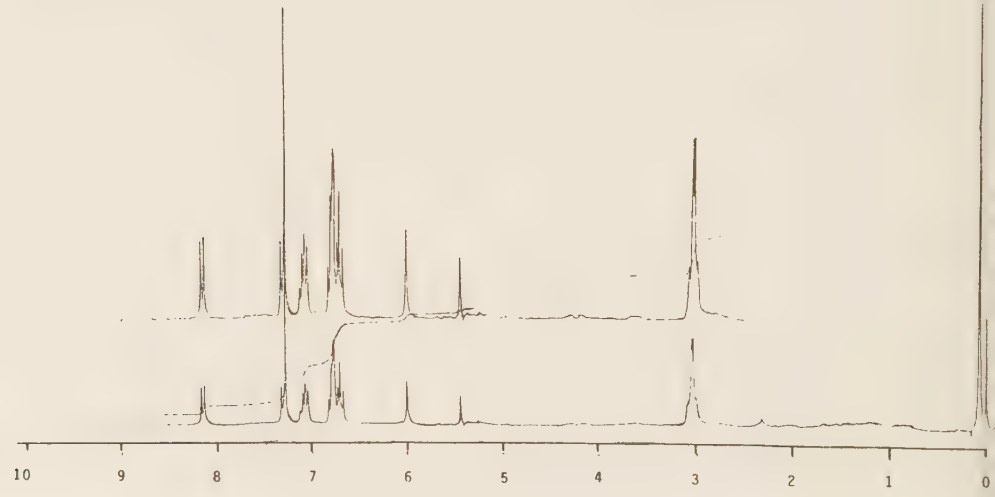


Abb. 16: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz) der Fraktion 7|1a in $CDCl_3$

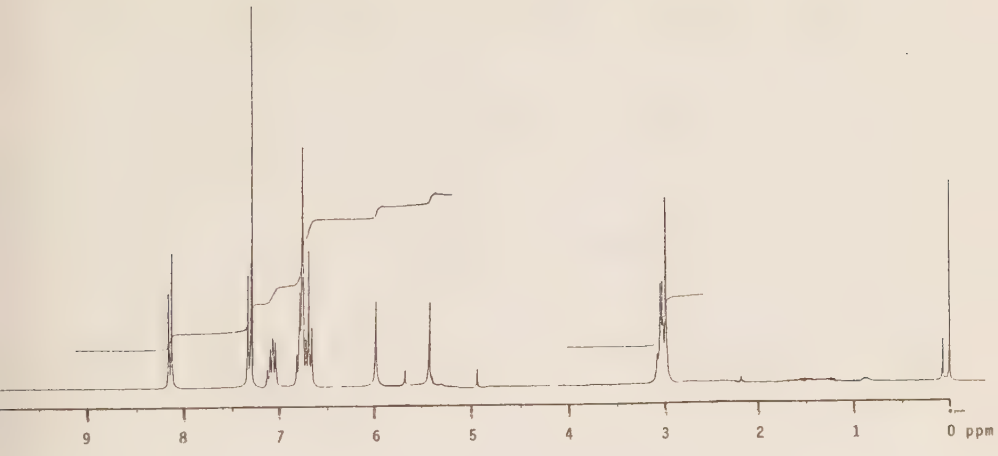


Abb. 17: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz) der Fraktion 71b in $CDCl_3$

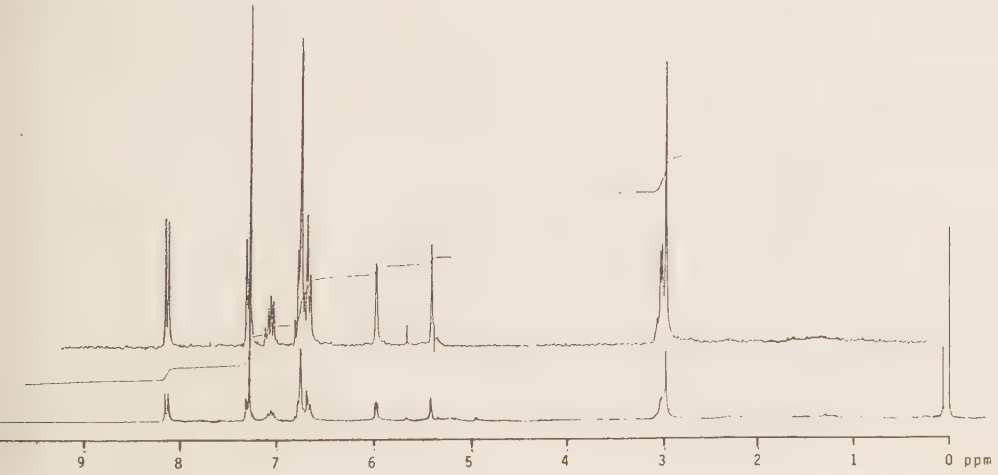


Abb. 18: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz) der Fraktion 71c in $CDCl_3$

Bei 71a und 71b läßt sich die Struktur auch massenspektrometrisch beweisen. 71a zeigt im EI-MS das Molekülion bei m/z 523 und im DCI-MS mit Ammoniak als Reaktandgas das $M+H^+$-Ion bei m/z 524. Im EI-MS findet man außerdem bei m/z 401 einen Peak für das durch Abspaltung des 4-Nitrophenyl-Restes gebildete Fragmention $C_{29}H_{25}N_2^+$, während die Peaks bei m/z 211 und 212 einer Komponente $C_{14}H_{13}NO$ zuzuordnen zu sein dürften.

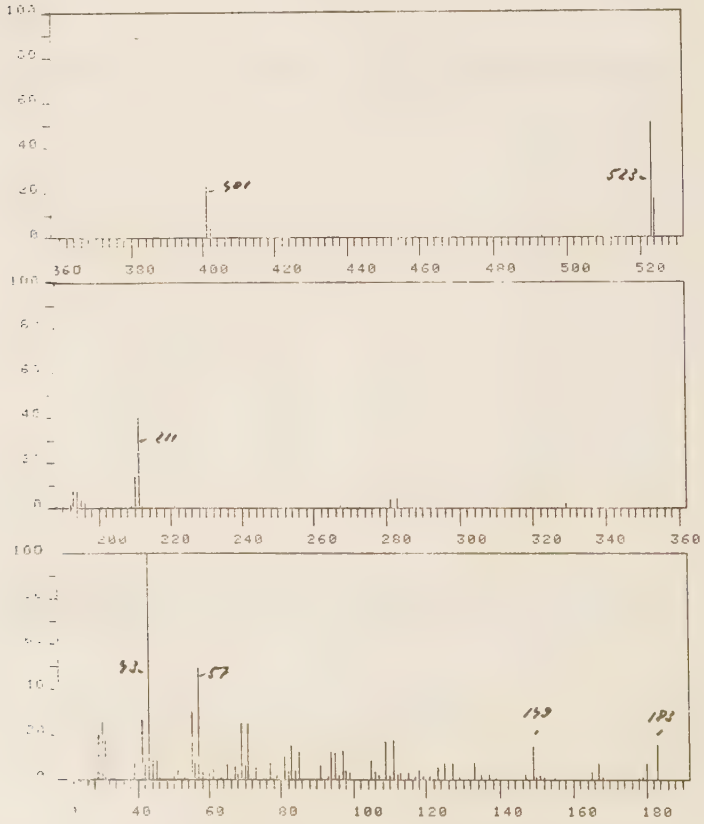


Abb. 19: EI-Massenspektrum von 71a

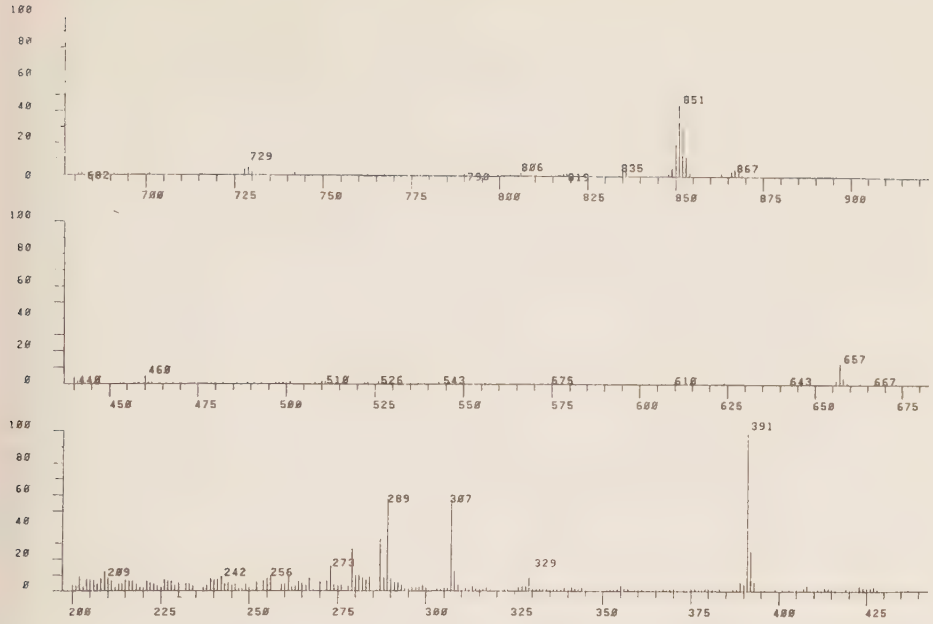


Abb. 20: FAB-Massenspektrum von 71b

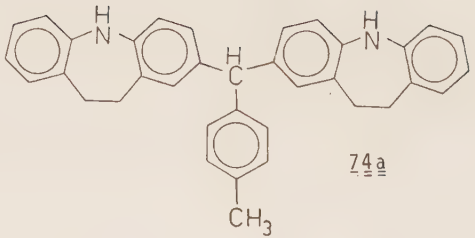
Bei 71b sind im FAB-MS (fast atom bombardement) bei m/z 851 und 852 die M^+- und $M+H^+$-Ionen zu sehen. Die intensiven Peaks bei m/z 391, 307 und 289 stammen von 3-Nitrobenzylalkohol, der als Matrixzusatz verwendet wurde.

Dagegen konnte im EI-, DCI- und FAB-MS von 71c kein Molekülion bei m/z 1179 beobachtet werden. Hier traten infolge Zersetzung nur Peaks im unteren Massenbereich auf. Selbst im FD-MS (Felddesorptions-Massenspektrum) von 71c finden sich die M^+- und $M+H^+$-Ionen bei m/z 1179 und 1180 nur mit sehr geringer Intensität.

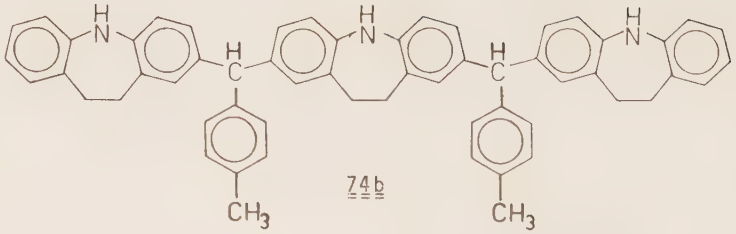
Auch die drei aus 74 isolierten Produkte weisen in den ^{1}H-NMR-Spektren in Bezug auf chemische Verschiebungen und auftretende Kopplungen nur äußerst geringe Unterschiede auf. Diese betreffen das Signal für die N-H-Protonen, das bei 74a und 74b als Singulett, bei 74c dagegen als "Dublett" erscheint:

δ = 2,3	ppm	s	$-CH_3$	
3,0	ppm	m	$-CH_2-CH_2-$	
5,3	ppm	s	Ar_3C-H	
5,9	ppm	s (austauschbar)	$-N-H$	(bei 74c d)
6,95	ppm	m	$Ar-H$	

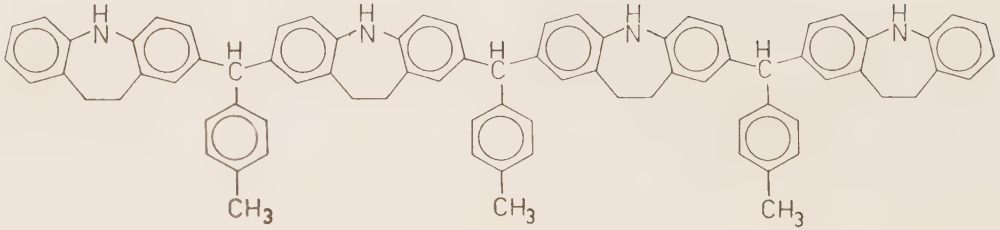
Ansonsten stimmen auch hier die chemischen Verschiebungen und die entsprechenden Integrale mit den Strukturen 74a, 74b und 74c überein.



74a



74b



74c

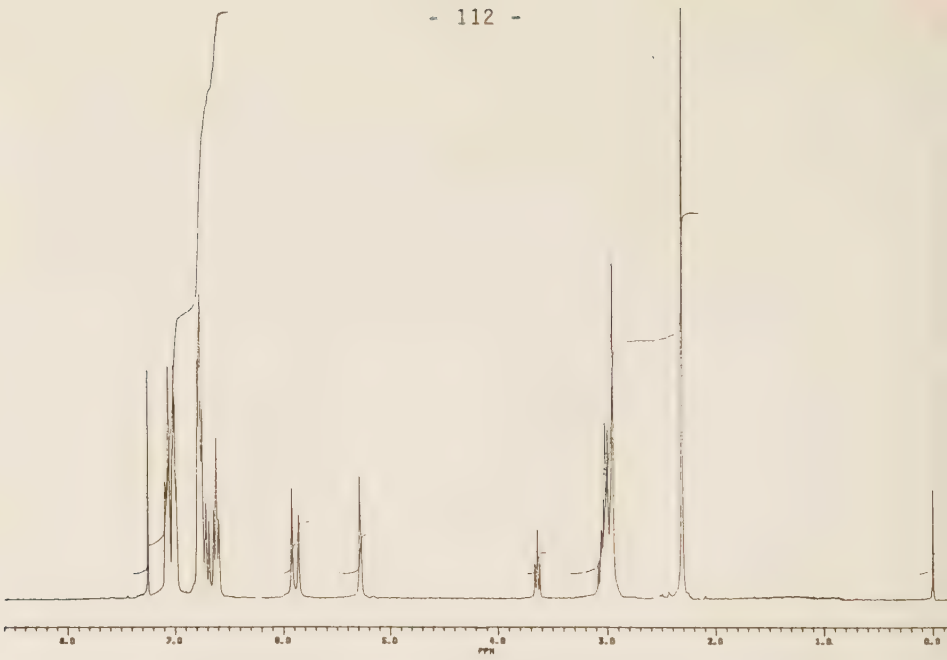


Abb. 21: ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Mischung 74 in $CDCl_3$

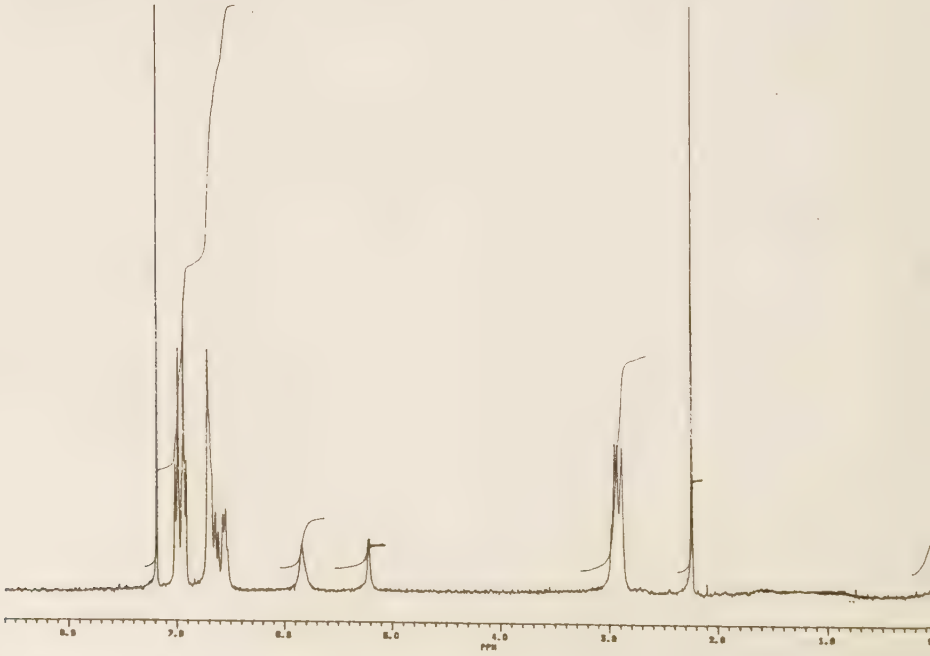


Abb. 22: ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Fraktion 74a in $CDCl_3$

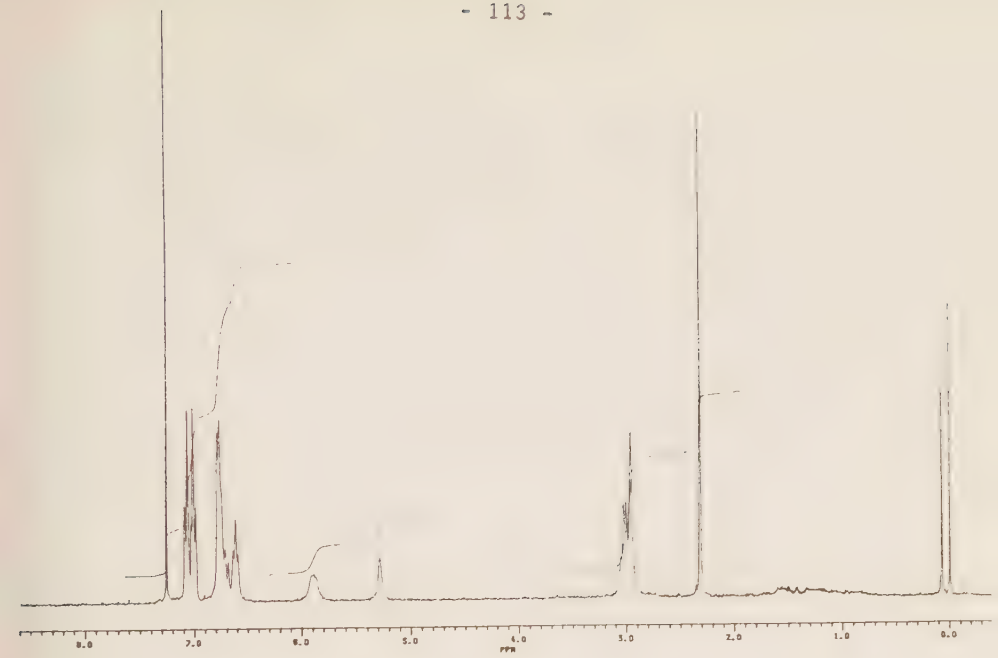


Abb. 23: ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Fraktion 74b in $CDCl_3$

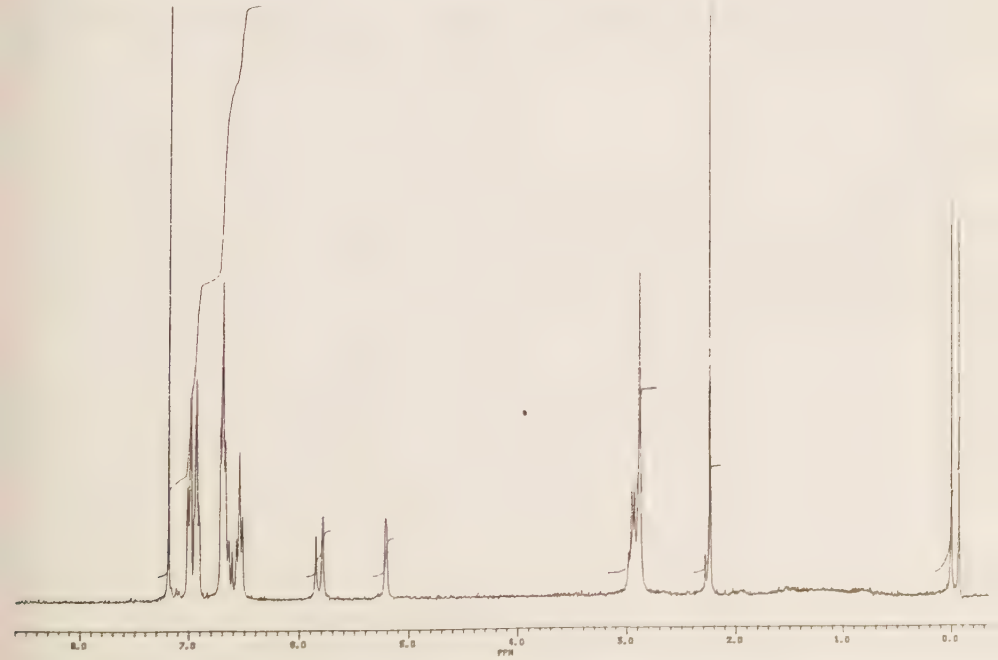


Abb. 24: ^{1}H-NMR-Spektrum (300 MHz) der Fraktion 74c in $CDCl_3$

Die Struktur 74a wird auch durch das DCI-MS bestätigt, das bei m/z 465 das $M_{ges}H^+$-Ion dieser Verbindung zeigt, während es sich bei m/z 196 um das unter DCI-Bedingungen plausible $C_{14}H_{13}N^+$-Ion handelt, ist die Entstehung der Ionen bei m/z 210 und 184 nicht unmittelbar einleuchtend.

Abb. 25: DCI-Massenspektrum von 74a

Im DCI-MS der zweiten Fraktion tritt jedoch intensiv m/z 730 für $(M_2^+$, m/z 732) auf, also das M_2^+-Ion der eigentlich erst für die dritte Fraktion erwarteten Verbindung $\underline{74c}$. Auch die Fragmentionen bei m/z 232 ($C_{16}^+{}_{16}^N$), 305 ($C_{22}^+{}_{22}^N$) und 293 ($C_{22}H_{20}N$) stehen mit $\underline{73c}$ in Übereinstimmung.

Im DCI-MS der dritten Fraktion zeigt bei m/z 537 das M_2^+-Ion einen 2 : 2-Kondensationsprodukten $(C_{44}^+{}_{44}N_2)$, während der Peak bei m/z 305 wiederum dem $(C_{22}^+{}_{22}N$-Fragmention entspricht.

Abb. 26: DCI-Massenspektrum von $\underline{74b}$

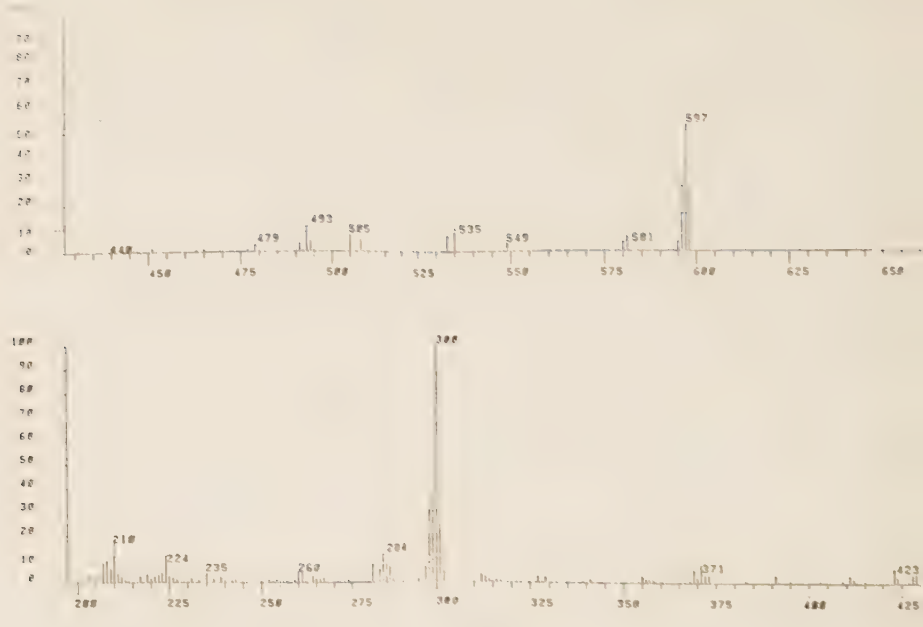


Abb. 27: DCI-Massenspektrum von 74c

Diese Ergebnisse überraschen um so mehr, als im DCI-MS des nicht in einzelne Fraktionen aufgetrennten Kondensationsproduktes 74 m/z 790, also das $M+H^+$-Ion von 74b ($C_{58}H_{51}N_3$) mit einer relativen Intensität von mehr als 10% auftritt, während m/z 597 gänzlich fehlt.

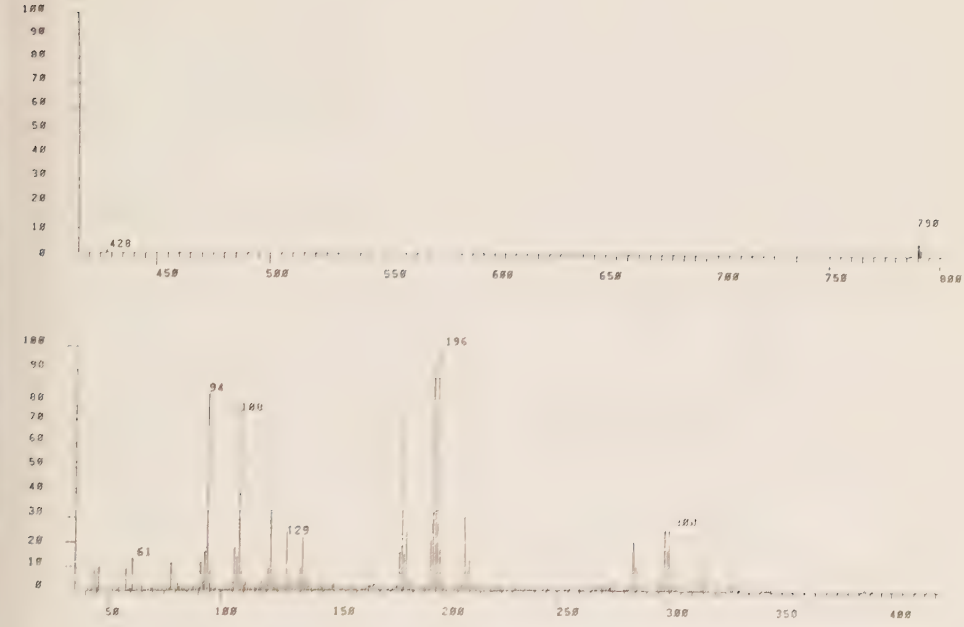


Abb. 28: DCI-Massenspektrum der Mischung 74

Daraufhin wurden erneut DCI- und FAB-Massenspektren des Ausgangsgemisches gemessen, wobei die Bedingungen der DCI-MS gegenüber der früheren Aufnahme variiert wurde (höhere Fadenheizströme, raschere Aufheizrate).

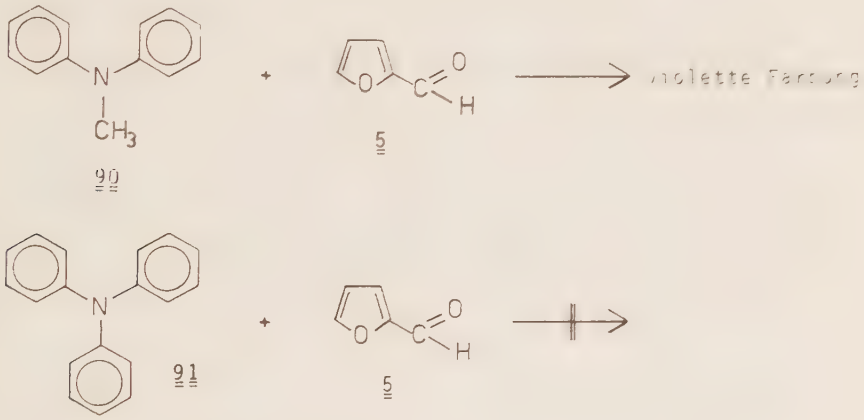
Abb. 29: DCI-Massenspektrum der Mischung 74
(Änderung der Aufnahmebedingungen)

Nach diesen Spektren müßte es sich bei dem Ausgangsgemisch um insgesamt vier Komponenten der Molmassen 1086, 789, 596 und 491 handeln, wobei eine Quantifizierung der einzelnen Komponenten aus den Spektren nicht abzuleiten ist.

12 Kondensation von N-Alkyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden

12.1 Theoretische Überlegungen

Nach dem für Diphenylamin, 3-Methyldiphenylamin und Iminodibenzyl beobachteten Verlauf der Reaktion mit 4-substituierten Benzaldehyden und Furfural erscheint die Feststellung von Lingner[7], daß hierzu Wasserstoff am Iminostickstoff vorhanden sein müsse, nicht plausibel. Sie widerspricht auch den Untersuchungen von Izard-Verchère und Viel[65], wonach N-Methyldiphenylamin (90) mit Furfural (5) in gleicher Weise unter Violettfärbung reagiert wie Diphenylamin (6) und die Reaktion lediglich bei Triphenylamin (91) ausbleibt.



90 5

91 5

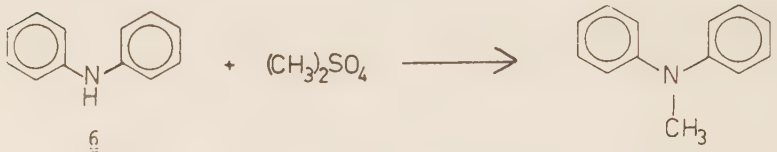
Daher sollte untersucht werden, ob auch N-alkyliertes Diphenylamin oder Iminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden unter Kondensation reagieren.

---

65) C.Izard-Verchère und C.Viel, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 2124

12.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

N-Methyldiphenylamin (90) wurde nach Ullmann[66] sowie nach Gibson und Vining[67] durch Methylierung von Diphenylamin (6) mit Dimethylsulfat dargestellt.



6 90

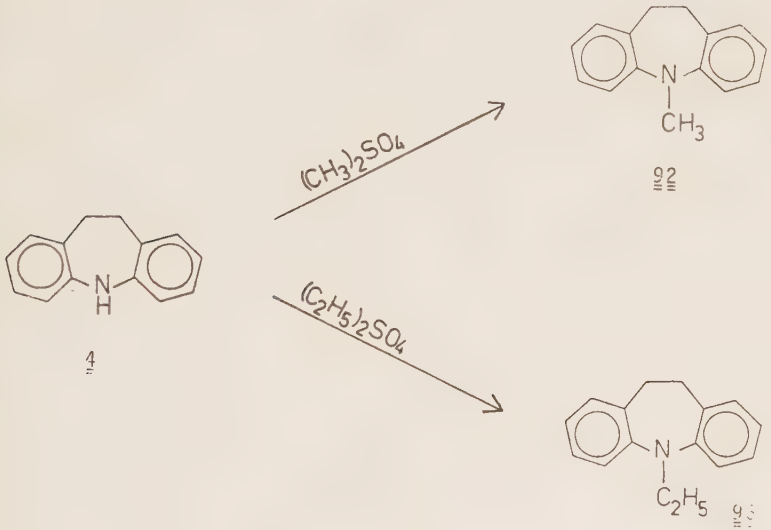
In beiden Fällen verläuft die Umsetzung jedoch nicht quantitativ, und das nicht methylierte Diphenylamin läßt sich weder durch fraktionierte Destillation noch nach dem von Izard-Verchère und Viel[65] vorgeschlagenen Verfahren durch anschließende Acetylierung quantitativ eliminieren. Auch käufliches 90 zeigte bei der dünnschichtchromatographischen Untersuchung deutliche Anteile an nicht methylierter Verbindung, so daß auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

---

66) F.Ullmann, Liebigs Ann.Chem. 327, 113 (1903)

67) C.Gibson und D.Vining, J.Chem.Soc. 1923, 831

N-Methyliminodibenzyl (92) und N-Ethyliminodibenzyl (93) wurden nach Huisgen, Laschtuvka und Bayerlein[68] durch Umsetzung von Iminodibenzyl (4) mit Dimethyl- bzw. Diethylsulfat dargestellt und mehrfach aus Ethanol umkristallisiert, um nicht alkylierte Ausgangsverbindung restlos zu entfernen.



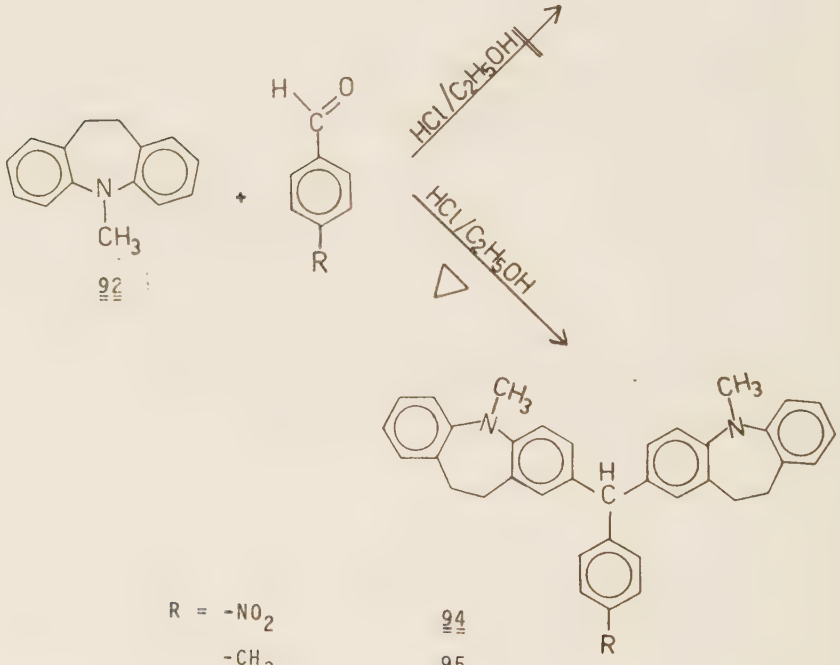
Anschließend enthielten 92 und 93 nach DC- und HPLC-Untersuchungen kein nicht alkyliertes Iminodibenzyl mehr.

---

68) R.Huisgen, E.Laschtuvka und F.Bayerlein, Chem.Ber. 93, 392 (1960)

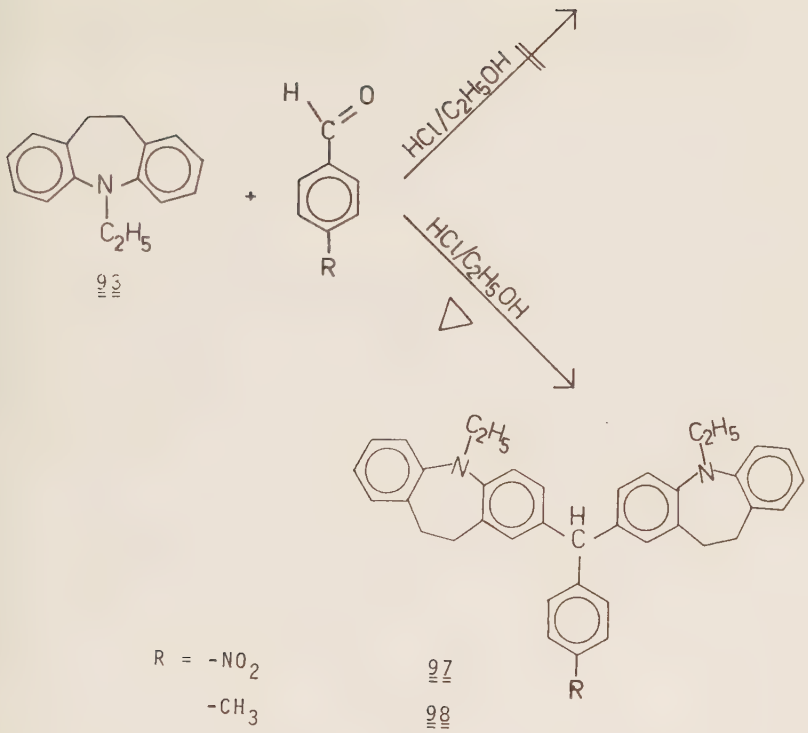
12.3 Umsetzung von N-Methyl- und N-Ethyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden

Setzt man N-Methyliminodibenzyl (92) und N-Ethyliminodibenzyl (93) mit p-Nitrobenzaldehyd (57), p-Tolylaldehyd (59) oder p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) um, so erfolgt bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden keine Reaktion, möglicherweise weil sich 92 und 93 nur schlecht in Ethanol lösen.



92

R =	$-NO_2$	94
	$-CH_3$	95
	$-N(CH_3)_2$	96



93

R = $-NO_2$ 97

$-CH_3$ 98

Erhitzt man dagegen die Reaktionslösung zum Sieden, so tritt Kondensation unter Bildung der Produkte 94 bis 98 ein. Nach Umkristallisieren aus 1-Pentanol erhält man bei 94 und 97 ein gelbes, bei 95, 96 und 98 ein weißes Pulver; zur Bildung farbiger Produkte kommt es dagegen auch in der Siedehitze nicht.

12.4 Chromatographische und spektroskopische Untersuchung der Kondensat ausprodukte 94 bis 98

DC- und HPLC-Untersuchungen zeigen, daß es sich bei 94 bis 98 erwartungsgemäß wieder um Gemische mehrerer chemisch ähnlicher Verbindungen handelt.

Die ^{1}H-NMR-Spektren stimmen in Bezug auf die chemischen Verschiebungen mit denen der entsprechenden nicht am N-Atom alkylierten Verbindungen 71, 74 und 76 überein, nur daß statt des austauschbaren Singuletts für die N-H-Protonen bei 94, 95 und 96 ein Singulett für die Protonen der N-Methylgruppe bei 3,3 ppm und bei 97 und 98 ein Triplett bei 1,1 ppm für die CH_3-Protonen und bei 3,7 ppm ein Quadruplett für die $-CH_2$-Protonen der Ethylgruppe auftreten. Die Integration der Signale weicht auch hier erheblich vor den Sollwerten für die entsprechenden monomeren Verbindungen ab.

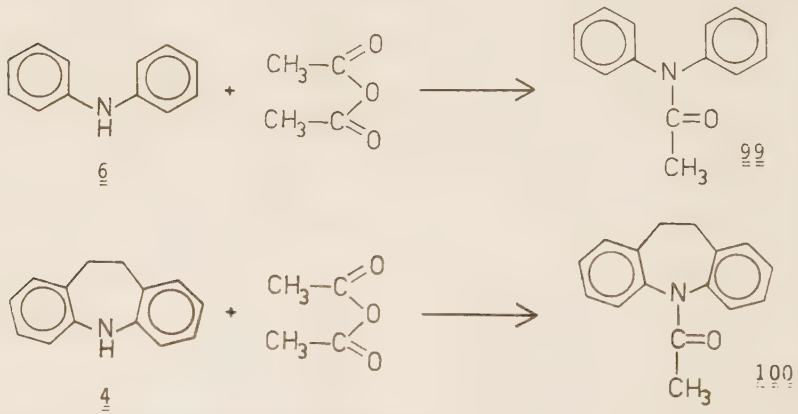
Massenspektrometrisch ließen sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln (EI-MS, höchste nachweisbare Masse m/z 800) nur die Molmassen der monomeren Verbindungen 94a (m/z 551), 95a (m/z 520), 96a (m/z 549), 97a (m/z 579) und 98a (m/z 548) nachweisen.

12.5 Schlußfolgerungen

Aus diesen Untersuchungen kann man schließen, daß N-Methyliminodibenzyl (92) und N-Ethyliminodibenzyl (93) in gleicher Weise wie Iminodibenzyl (4) selbst mit 4-substituierten Benzaldehyden reagieren, wobei es zur Bildung von oligomeren Triarylmethanderivaten kommt. Die Kondensation erfolgt hier allerdings erst bei höheren Temperaturen, außerdem konnte eine Bildung farbiger Produkte nicht beobachtet werden.

13 Kondensation von N-Acetyldiphenylamin, N-Acetyliminodibenzyl, N-Benzoyldiphenylamin und N-Benzoyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden

Um den Einfluß weiterer Substituenten am Amin-Stickstoff der Diarylamine auf den Reaktionsverlauf zu untersuchen, wurden die N-Acetyl- und die N-Benzoyl-Verbindungen des Diphenylamins und des Iminodibenzyls synthetisiert und versucht, sie mit p-Nitrobenzaldehyd und p-Dimethylaminobenzaldehyd zur Reaktion zu bringen.



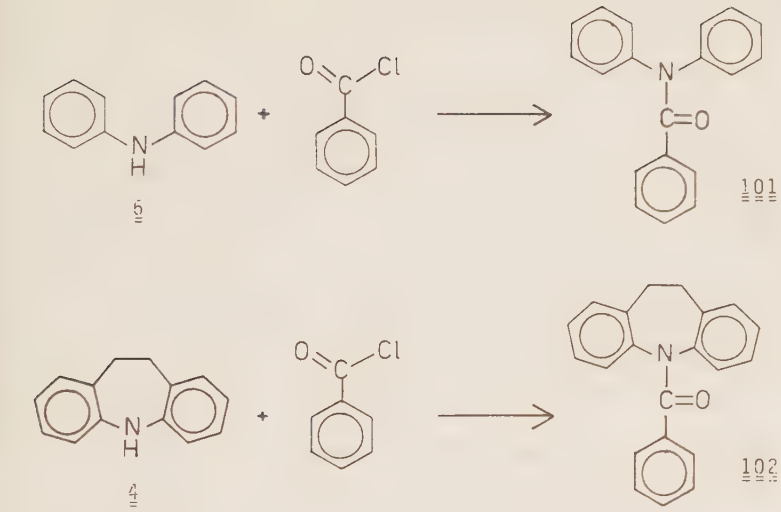
6 99

4 100

Die Synthese von N-Acetyldiphenylamin (99) und N-Acetyliminodibenzyl (100) erfolgte durch Umsetzung von Diphenylamin (6) bzw. Iminodibenzyl (4) mit Acetanhydrid nach Kaufmann[69] in siedendem Xylol oder nach Berlin[70] unter Zusatz von Perchlorsäure. Nach Umkristallisieren aus Wasser und Cyclohexan fielen 99 und 100 in guter Ausbeute als weiße Kristalle an

69) A.Kaufmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 42, 3480 (1909)

70) A.Berlin, J.Gen.Chem.USSR 14, 438 (1944); C.A. 39, 4606 (1945)



N-Benzoyldiphenylamin (101) und N-Benzoyliminodibenzyl (102) wurden nach Hofmann[71] durch Zusammenschmelzen von Diphenylamin (6) bzw. Iminodibenzyl (4) mit Benzoylchlorid dargestellt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol erhielt man 101 und 102 in guter Ausbeute als weiße Kristalle.

Versucht man 99, 100, 101 oder 102 mit p-Nitrobenzaldehyd (57) oder p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) in Ethanol/Salzsäure zu kondensieren, so tritt weder bei dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur noch bei 24stündigem Erhitzen unter Rückfluß eine Reaktion ein.

---

71) A.Hoffmann, Liebigs Ann.Chem. 132, 160 (1864)

14 Oxidation der Kondensationsprodukte zu Farbstoffen

. zu zeigen, daß die bei der Kondensation von Diphenylamin, 3-Methyldiphenylamin, Iminodibenzyl, N-Methyliminodibenzyl und N-Ethyliminodibenzyl mit 4-substituierten Benzaldehyden und Furfural gebildeten Produkte 71 bis 77, 79 bis 85, 87 bis 89 und 94 bis 98 tatsächlich als Zwischenstufen bei der Bildung der entsprechenden farbgebenden Verbindungen auftreten, wurde versucht, sie durch Oxidation in Farbstoffe zu überführen.

Dieses sollte mit ähnlichen Methoden gelingen, wie sie auch für die Oxidation der Leukobasen einfacher Triphenylmethanfarbstoffe wie Malachitgrün oder Kristallviolett verwendet werden, also durch Oxidation mit aktiviertem Mangan- oder Bleidioxid in saurer Lösung oder mit Hydridabstraktoren wie Chloranil, Dichlordicyanobenzochinon (DDQ) oder Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat.

Da jedoch schon bei der Kondensation Gemische von Oligomeren anfallen, war nicht zu erwarten, daß es sich bei den hieraus durch Oxidation gebildeten Farbstoffen um einheitliche Verbindungen handeln würde. Vielmehr stand zu befürchten, daß bei der Oxidation die Komplexität der Gemische noch mehr zunehmen würde.

Tatsächlich führte die Behandlung der Kondensationsprodukte mit DDQ oder Chloranil in Dimethylformamid sowie mit Triphenylcarbeniumtetrafluoroborat in Dichlormethan zur Bildung tief blau bis violett gefärbter, in den meisten Lösungsmitteln außer Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid,

Pyridin und Trifluoressigsäure praktisch unlöslicher Produkte

Während bei der Behandlung der Kondensationsprodukte mit aktiviertem Mangan- oder Bleidioxid in neutraler Lösung keine Reaktion stattfand, kam es sofort zur Bildung der entsprechenden Farbstoffe, wenn der Lösung starke Säuren wie Salzsäure, Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure zugesetzt wurden.

Nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen kam es in allen Fällen zu einer quantitativen Umsetzung der eigentlichen Kondensationsprodukte.

Die Beobachtungen, daß zur Oxidation der Kondensationsprodukte zu den farbgebenden Komponenten die Anwesenheit von Säuren notwendig ist und daß die gebildeten farbigen Produkte unter massenspektroskopischen Bedingungen nicht verdampfbar sind, können als Hinweis auf ihren salzartigen Charakter gewertet werden. Da es in den ^{1}H-NMR-Spektren zu einer Intensitätsabnahme des Singuletts für das Methinproton bzw. die Methinprotonen kommt, ist anzunehmen, daß es sich bei den Farbprodukten um oligomere Triarylcarbeniumionen bzw. deren Salze handelt.

15 Zusammenfassung

Die Reaktion von Iminodibenzyl (4) mit Furfural (5) in wäßrig-ethanolischer Salzsäure, wie sie das Europäische Arzneibuch[1] zur Reinheitsprüfung bei Imipramin vorschreibt, wurde auf den möglichen Reaktionsverlauf und die gebildeten Produkte hin untersucht.

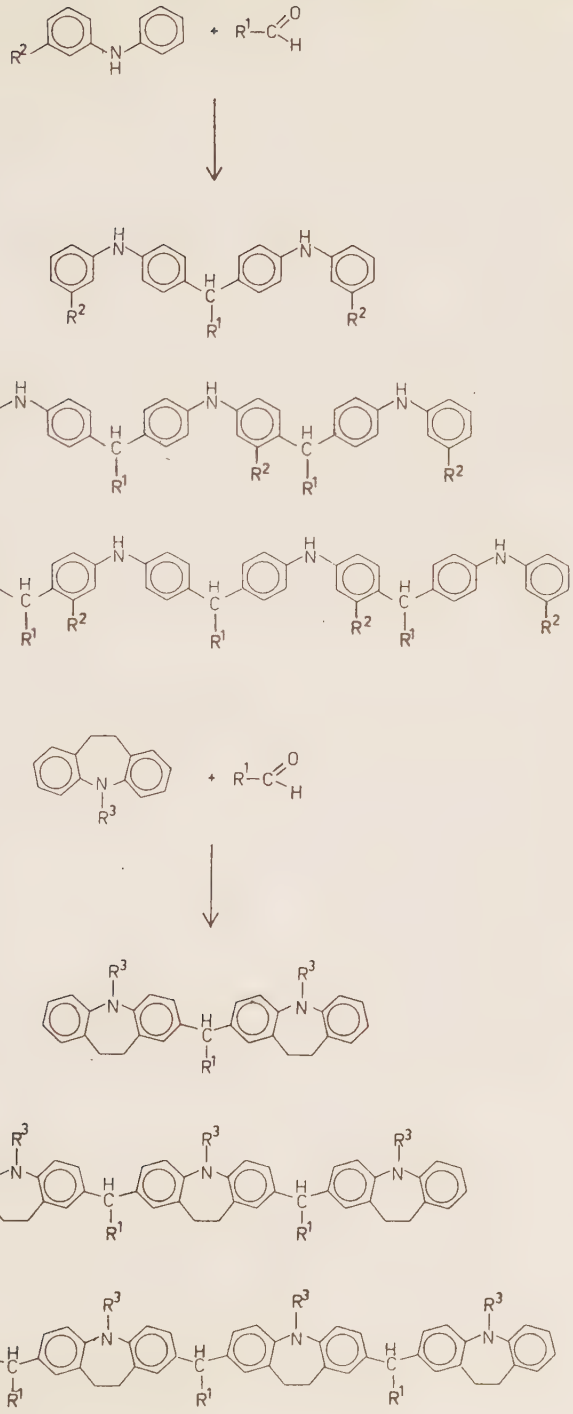
Dabei wurden neben Iminodibenzyl (4) auch Diphenylamin (6) und 3-Methyldiphenylamin (86) mit Furfural (5), p-Nitrobenzaldehyd (57), p-Chlorbenzaldehyd (58), Benzaldehyd (14), p-Tolylaldehyd (59), p-Methoxybenzaldehyd (60) und p-Dimethylaminobenzaldehyd (22) umgesetzt.

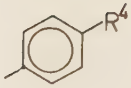
Auf Grund chemischer und spektroskopischer Daten konnte die Entstehung von Carbenium-Iminium-Ionen, wie sie Quereshi et al.[18,19] postuliert hatten, ausgeschlossen werden.

Ebenso ergaben vergleichende Untersuchungen zwischen den isolierten Produkten und dem Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanol, daß es nicht zur Bildung von Michler'schen Hydrol-analogen Diarylmethanderivaten gekommen war.

Vielmehr entstanden bei allen Umsetzungen Produkte, bei denen es sich nach DC- und HPLC-Untersuchungen um recht komplexe Gemische chemisch ähnlicher Substanzen handeln mußte.

In zwei Fällen wurde eine Auftrennung der anfallenden Gemische mittels präparativer HPLC vorgenommen.



R^1 = , 

R^4 = $-NO_2$, $-Cl$, $-H$, $-CH_3$, $-OCH_3$, $N(CH_3)_2$

R^2 = $-H$, $-CH_3$

R^3 = $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$

Durch Vergleiche mit aus N,N-Dimethylanilin und den 4-substituierten Benzaldehyden dargestellten Triphenylmethanen[21], und zwar auf Grund von Molmassenbestimmungen sowie vor allem durch spektroskopische Untersuchungen, insbesondere durch DCI- und FAB-Massenspektrometrie konnte weitgehend gesichert werden, daß die isolierten Produkte aus Gemischen von oligomeren Triarylmethanderivaten bestanden.

Diese lassen sich in Gegenwart von Säuren leicht zu entsprechenden Farbstoffen oxidieren, stellen also eine Zwischenstufe bei der Bildung der farbgebenden Komponente dar.

Bei Erwärmen unter Rückfluß lassen sich auch N-Methyl- (92) und N-Ethyliminodibenzyl (93) in ähnlicher Weise mit 4-substituierten Benzaldehyden umsetzen. Somit muß die Aussage von Lingner[7], daß für eine Reaktion Wasserstoff am Imino-Stickstoff vorhanden sein müsse, dahingehend eingeschränkt werden, daß dieses wohl nur für die Kondensation von Iminodibenzyl mit Furfural bei Raumtemperatur zutrifft.

Mit N-Acetyliminodibenzyl, N-Acetyldiphenylamin, N-Benzoyliminodibenzyl und N-Benzoyldiphenylamin dagegen tritt unter entsprechenden Bedingungen keine Umsetzung ein.

EXPERIMENTELLER TEIL

Für ihre Unterstützung danke ich

Herrn Dr. J. Kurz, Bayer AG, Wuppertal
(Aufnahme von ^{1}H-NMR-Spektren),

Herrn Dr. C. Wünsche, Bayer AG, Wuppertal
(Aufnahme von EI-, DCI- und FAB-Massenspektren),

Herrn Dr. H. Veith, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule, Darmstadt
(Aufnahme von FD-Massenspektren).

Ferner danke ich den Technischen und Wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts für Pharmazeutische Chemie für die Anfertigung von Spektren und Analysen.

A) ALLGEMEINE ANGABEN

1. Schmelzpunkte

Linström-Apparatur; unkorrigiert in ^{o}C

2. UV-Spektren

Zeiss UV-Spektralphotometer DM 4

3. IR-Spektren

Perkin-Elmer IR-Spektralphotometer 177
- Angaben in $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})
- Festsubstanzen als KBr-Preßlinge
- Flüssigkeiten als Lösung in $CHCl_3$ gegen reines Lösungsmittel

4. Massenspektren

EI-MS: Finnigan 3500, Ionisierungsenergie 70 eV
FD-MS: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule Darmstadt, Dr. H. Veith
DCI- und
FAB-MS: Bayer AG, Geschäftsbereich Pharma EP Analytik und Qualitätskontrolle, Dr. C. Wünsche
Angaben als m/z (rel. Int./%)

5. ^{1}H-NMR-Spektren

60-MHz-Spektren: Hitachi/Perkin-Elmer R 24-B
80-MHz-Spektren: Varian CFT 20
250- und
300-MHz-Spektren: Bayer AG, Labor für Meß- und Trennmethoden, Dr. J. Kurz
Angabe der chemischen Verschiebung in ppm (δ-Skala) gegenüber TMS als innerem Standard

6. Elementaranalysen

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf

7. Molekulargewichtsbestimmung

Knauer-Universal-Dampfdruckosmometer

8. Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie

analytische Säule:
a) Zorbax Sil (7 µm) 250 x 4,6 mm (DuPont)
b) RP 8 (10 µm) 250 x 4,6 mm (Hewlett-Packard)
präparative Säule:
Zorbax Sil (7 µm) 250 x 30 mm (DuPont)

9. Dünnschichtchromatographie

- DC-Alufolien, Kieselgel 60 F_{254} (Merck 5554)
- Laufstrecke 10 bzw. 15 cm, Kammersättigung
- Fließmittel (FM), (ml/ml):
  I: Benzol/Methanol (80/20)
  II: Chloroform/Ethylacetat (80/20)
  III:Chloroform/Cyclohexan (50/50)
  IV: Dichlormethan/n-Hexan (80/20)
  V: Cyclohexan/Ethanol/Diethylamin (75/20/5)
  VI: Chloroform/Aceton (50/50)
- Detektion: 1) UV-Löschung bei 254 nm
  2) Jodkammer
  3) Sprühen mit Eisessig/Ethanol 1+4

B) VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN

Ar, ar	Aromat, aromatisch
br	breit (Spektrenbanden)
d	Dublett
dd	Doppeldublett
DC, dc	Dünnschichtchromatographie, -gramm, -graphisch
DCI	desorption chemical ionisation (Massenspektrometrie)
EI	electron impact
FAB	fast atom bombardement
FD	field desorption
FM	Fließmittel
HPLC	high performance liquid chromatography, -gramm
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
M^+	Molekülion
MS	Massenspektrometrie, massenspektrometrisch
Ph. Eur.	Pharmacopoea Europaea
p.a.	pro analysi
q	Quartett
Rf	Laufstreckenquotient (DC)
Rt	Retentionszeit (HPLC)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SC, sc	Säulenchromatographie, -gramm, -graphisch
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
t	Triplett
Zers.	Zersetzung
" "	Signal erscheint näherungsweise als

C) BESCHREIBUNG DER VERSUCHE UND SUBSTANZEN

Umsetzung von 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4) und Diphenylamin (6) mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd (22) nach Ph.Eur.[1]

0,01 mol Diarylamin und 1,49 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd (0,01 mol) werden in 100 ml Ethanol gelöst, mit 25 ml konzentrierter Salzsäure p.a. versetzt und 24h bei RT gerührt. Anschließend wird mit 10 proz. wäßriger Natronlauge alkalisiert, der gebildete Niederschlag abgetrennt und 3 mal mit je 100 ml siedendem Chloroform/Methanol 3+1 extrahiert; diese Lösung wird unter vermindertem Druck auf ca. 50 ml eingeengt. Auf Zugabe von ca. 400 ml Diethylether scheidet sich ein grünblauer bzw. blauer Niederschlag ab, der abgesaugt und im Exsikkator getrocknet wird.

Physikalische Daten

I: hergestellt aus 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (1,95 g) und 4-Dimethylaminobenzaldehyd

DC: Rf = 0,0 und 0,7 (FM I) und Rf = 0,52 (FM V)

IR-Spektrum: 3390, 3010, 2920, 2850, 1610, 1495, 1440, 1345, 1295, 1245, 1200, 1180, 1165, 1125, 1060, 950, 820, 750

^{1}H-NMR-Spektrum (DMSO-d_6):

2,75 - 3,25	"t" (br)		$-CH_2-CH_2-$, $-N(CH_3)_2$
5,25	s		Ar_3C-H
6,5 - 7,5	m		Ar-H
8,25	s	(br; austauschbar)	>NH

VIS-Spektrum: λ_{max} = 630 nm (Methanol)

II: hergestellt aus Diphenylamin (1,69 g) und 4-Dimethylaminobenzaldehyd

DC: Rf = 0,0 und 0,7 (FM I) und Rf = 0,55 (FM V)

IR-Spektrum: 3390, 3270, 3080, 2880, 2795, 1605, 1580, 1445, 1390, 1350, 1310, 1260, 1200, 1180, 1130, 1060, 1015, 950, 910, 810, 750

^{1}H-NMR-Spektrum (DMSO-d_6):

2,95	s	$-N(\underline{CH}_3)_2$
5,3	s	$Ar_3C-\underline{H}$
6,5 - 7,3	m	$Ar-\underline{H}$
(nicht sichtbar)		$>\underline{NH}$

VIS-Spektrum: λ_{max} = 600 nm (Methanol)

Reduktion von I und II

analog Lit.[50]

Zu 0,35 g I bzw. 0,33 g II in 50 ml Dimethylsulfoxid werden 0,37 g $NaBH_4$ (0,01 mol) zugegeben, worauf sich die Lösung entfärbt. Anschließend wird unter Kühlen die Lösung von 0,6 ml Methansulfonsäure in 10 ml Dimethylsulfoxid zugetropft. Nach 1h wird mit 10 proz. Natronlauge alkalisiert. III bzw. IV scheiden sich als Niederschlag ab, der aus Dichlormethan/Petrolether umgefällt wird.

Physikalische Daten

III: Darstellung durch Reduktion von I, cremefarbenes Pulver

DC: Rf = 0,7 (FM I)

IR-Spektrum: 3390, 3010, 2910, 2845, 2800, 1610, 1560, 1490, 1440, 1420, 1335, 1295, 1245, 1225, 1205, 1165, 1130, 1060, 950, 815, 750

Massenspektrum (EI): Die Substanz ist nicht unzersetzt verdampfbar.

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	"s" (br)	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$, $-N(C\underline{H}_3)_2$
5,2	s	$Ar_3C-\underline{H}$
5,8	s (br; austauschbar)	$>N\underline{H}$
6,4 - 7,0	m	$Ar-\underline{H}$

IV: Darstellung durch Reduktion von II, gelbes Pulver

DC: Rf = 0,7 (FM I)

IR-Spektrum: 3390, 3010, 2890, 2800, 1600, 1510, 1445, 1425, 1390, 1345, 1315, 1225, 1200, 1180, 1155, 1130, 1060, 1015, 950, 810, 790, 750

Massenspektrum (EI; 270°): 470 (24), 469 (61, M^+), 468 (21), 302 (21), 301 (10), 285 (10), 256 (11), 254 (10), 235 (10), 209 (10), 180 (11), 167 (17), 165 (33), 150 (24), 134 (13), 92 (15), 77 (21), 73 (27), 71 (11), 69 (13), 67 (10), 63 (12), 57 (21), 55 (21)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,92	d	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,3	s	$Ar_3C-\underline{H}$
5,55	s (br; austauschbar)	$>N\underline{H}$
6,45 - 7,15	m	$Ar-\underline{H}$

Bis(4-dimethylaminophenyl)-methanol (33)

Darstellung in Abwandlung von Lit.[36]

Zu 5,4 g Bis(4-dimethylamino)-benzophenon (35) (0,02 mol) in 100 ml 2-Propanol werden bei 80° 3,7 g $NaBH_4$ (0,1 mol) in 100 ml 2-Propanol zugetropft. Es wird 4h bei 80° gerührt, eingeengt, der gallertartige Rückstand in ca. 300 ml Wasser suspendiert und 2 mal mit ca. 300 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet, eingeengt und der Rückstand mehrfach aus Diethylether und aus Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält blaßgelbe Kristalle.

Ausbeute: 67%

Schmp.: 102° Lit.[36]: 103 - 104°

DC: Rf = 0,6 (FM V); Blaufärbung nach Sprühen mit Eisessig/Ethanol

$C_{17}H_{22}N_2O$ (270,4)

Ber.	C	75,52	H	8,20	N	10,36
Gef.	C	75,55	H	8,62	N	10,26

IR-Spektrum: 3250 (br), 2960, 2880, 2850, 2800, 1610, 1560, 1510, 1475, 1460, 1440, 1350, 1320, 1310, 1245, 1225, 1210, 1190, 1180, 1160, 1140, 1050, 1030, 1010, 950, 940, 860, 850, 830, 820, 800, 750, 740, 720

Massenspektrum (EI; 120°): 271 (12), 270 (59; M^+), 269 (12), 254 (30), 253 (100), 237 (10), 150 (10), 148 (49), 126,5 (12), 122 (44), 121 (15), 120 (16), 118 (10), 77 (13)

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	1,9	s (austauschbar)	1 H	-O<u>H</u>
	2,9	s	12 H	-N(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	5,25	s	1 H	-C<u>H</u>-OH
	6,65	d	4 H	Ar-<u>H</u>
	7,3	d	4 H	Ar-<u>H</u>
(DMSO-d_6):	2,85	s	12 H	-N(C<u>H</u>$_3$)$_2$
	5,35	d (austauschbar)	1 H	-O<u>H</u>
	5,5	d (nach Austausch s)	1 H	-C<u>H</u>-OH
	6,65	d	4 H	Ar-<u>H</u>
	7,15	d	4 H	Ar-<u>H</u>

<u>Bis(4-dimethylaminophenyl)-methan (34)</u>

Darstellung nach Lit.[39]

Schmp.: 89° (Ethanol) Lit.[39]: 90 - 91°

weiße Kristalle

Ausbeute: 88%

DC: Rf = 0,65 (FM V) und Rf = 0,65 (FM VI)

$C_{17}H_{22}N_2$ (254,4)

Ber.	C	80,27	H	8,72	N 11,01
Gef.	C	80,42	H	8,77	N 10.97

IR-Spektrum: 3080, 3000, 2890, 2810, 1610, 1565, 1525, 1480, 1445, 1355, 1345, 1310, 1235, 1190, 1170, 1130, 1075, 950, 945, 900, 830, 800, 740, 715, 705, 690

Massenspektrum (EI; 85°): 255 (17), 254 (100; M^+), 253 (73), 237 (21), 211 (11), 210 (70), 195 (10), 166 (12), 165 (23), 135 (11), 134 (100), 133 (13), 132 (19), 127 (29), 126,5 (44), 120 (17), 119 (21), 118 (67), 104 (13), 103 (13), 91 (26), 89 (11), 77 (12)

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	2,9	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
	3,8	s	2 H	$Ar_2-C\underline{H}_2$
	6,65	d	4 H	Ar-<u>H</u>
	7,05	d	4 H	Ar-<u>H</u>
($DMSO-d_6$):	2,85	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
	3,7	s	2 H	$Ar_2-C\underline{H}_2$
	6,65	d	4 H	Ar-<u>H</u>
	7,05	d	4 H	Ar-<u>H</u>

<u>1,5-Dimethyl-4-[bis(4'-dimethylaminophenyl)-methyl]-2-phenyl-4-pyrazolin-3-on (49)</u>

Darstellung nach Lit.[30]

Schmp.: 163° (Ethanol) Lit.[30]: 163°

schwach grüne Kristalle

Ausbeute: 60%

DC: Rf = 0,60 (FM VI); an der Luft violett

$C_{28}H_{32}N_4O$ (440,6)

Ber.	C	76,33	H	7,32	N 12,72
Gef.	C	76,51	H	7,58	N 12,66

IR-Spektrum: 3070, 3020, 2880, 2800, 1660, 1610, 1590, 1560, 1510, 1440, 1400, 1350, 1310, 1290, 1225, 1200, 1185, 1170, 1145, 1130, 1060, 1045, 1020, 940, 920, 900, 875, 855, 820, 810, 785, 780, 770, 750, 725, 705, 695

Massenspektrum (EI; 170°): 441 (6), 440 (28; M^+), 439 (63), 425 (3), 408 (2), 348 (6), 321 (6), 320 (21), 305 (6), 293 (11), 291 (4), 253 (3), 220 617), 216 (10), 200 (7), 148 (18), 133 (12), 77 (10), 56 (100)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

1,9	s	3 H	C-C<u>H</u>$_3$
2,85	m	15 H	-N(C<u>H</u>$_3$)$_2$, -N-C<u>H</u>$_3$
5,25	s	1 H	Ar$_3$C-<u>H</u>
6,5 - 7,5	m	13 H	Ar-<u>H</u>

3-[Bis(4-dimethylaminophenyl)-methyl]-indol (50)

Darstellung nach Lit.[30]

Schmp.: 234 - 235° unter Braunfärbung (Benzol)
Lit.[30]: 232° unter Rotbraunfärbung

weiße bis blaßrosa schimmernde Kristalle

Ausbeute: 65%

DC: Rf = 0,65 (FM VI); an der Luft violett

$C_{25}H_{27}N_3$ (369,5)

Ber.	C	81,26	H	7,37	N 11,37
Gef.	C	81,30	H	7,44	N 11,45

IR-Spektrum: 3400, 2900, 2860, 2800, 1610, 1565, 1510, 1475, 1445, 1420, 1350, 1320, 1300, 1230, 1200, 1185, 1165, 1130, 1090, 1055, 1010, 950, 940, 870, 850, 835, 815, 800, 790, 770, 760, 740

Massenspektrum (EI; 210°): 371 (4), 370 (28), 369 (100; M^+), 368 (50), 355 (5), 354 (4), 353 (3), 352 (6), 326 (3), 325 (12), 324 (2), 323 (29), 254 (3), 253 (9), 252 (13), 251 (3), 250 (17), 249 (97), 248 (86), 247 (23), 235 (6), 234 (23), 205 (11), 204 (26), 184 (29), 183 (11), 177 (7), 176 (5), 165 (5), 163 (5), 162 (5), 161 (6), 154 (5), 126,5 (27), 78 (22)

^{1}H-NMR-Spektrum (DMSO-d_6):

2,8	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,3	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,9 - 7,4	m	13 H	$Ar-\underline{H}$
10,65	s (austauschbar)	1 H	$>N\underline{H}$

Bis(4-dimethylaminophenyl)-4'-nitrophenyl-methan (61)

Darstellung analog Lit.[21]

Schmp.: 172° (1-Pentanol) Lit.[72]: 176 - 177°

gelbe Kristalle

Ausbeute: 57%

DC: Rf = 0,65 (FM II); an der Luft grün

$C_{23}H_{25}N_3O_2$ (375,5)

Ber.	C	73,58	H	6,71	N 11,19
Gef.	C	73,99	H	7,08	N 11,21

---

72) O.Fischer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 14, 2526 (1881)

IR-Spektrum: 3080, 2900, 2800, 1615, 1565, 1510, 1480, 1445, 1345, 1230, 1210, 1170, 1130, 1110, 1060, 1015, 950, 890, 875, 855, 850, 815, 800, 760, 750, 735, 725

Massenspektrum (EI; 160°): 376 (6), 375 (25; M^+), 374 (5), 361 (2), 255 (11), 254 (33), 253 (100), 239 (11), 237 (16), 209 (12), 208 (11), 187,5 (20), 166 (5), 165 (18), 264 (11), 163 (6), 141 (5), 133 (8), 127 (13), 126,5 (47), 120 (7), 119 (9), 118 (22)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,45	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,55 - 7,40	m	10 H	$Ar-\underline{H}$
8,1	"d"	2 H	$\underline{H}$-3', $\underline{H}$-5'

Bis(4-dimethylaminophenyl)-4'-chlorphenyl-methan (62)

Darstellung analog Lit.[21]

Schmp.: 97° (1-Pentanol) Lit.[73]: 98 - 99°

weiße Kristalle

Ausbeute: 73%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft blaugrün

$C_{23}H_{25}ClN_2$ (364,9)

Ber.	C	75,70	H	6,91	N 7,68
Gef.	C	75,63	H	7,20	N 7,63

IR-Spektrum: 3040, 2890, 2810, 1610, 1560, 1520, 1490, 1445, 1410, 1355, 1260, 1230, 1210, 1195, 1170, 1130, 1095, 1065, 1020, 950, 885, 875, 845, 820, 795, 750

---

73) E.Noelting und P.Gerlinger, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 39, 2049 (1906)

Massenspektrum (EI; 110°): 367 (4), 366 (16; M^+ für ^{37}Cl), 365 (15), 364 (47; M^+ für ^{35}Cl), 329 (2), 322 (2), 320 (6), 254 (19), 253 (100), 246 (6), 245 (9), 244 (20), 243 (21), 242 (6), 237 (16), 228 (5), 219 (6), 199 (5), 194 (5), 183 (8), 182 (25), 181 (7), 165 (9), 164 (29), 163 (12), 162 (6), 152 (5), 149 (7), 142 (7), 141 (12), 134 (10), 127 (21), 126,5 (69), 126 (7), 121 (5), 120 (10), 119 (11), 118 (27), 113 (5), 110 (5), 109 (5), 103 (5), 102 (17), 77 (6)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,3	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,55 - 7,3	m	12 H	$Ar-\underline{H}$

Bis(4-dimethylaminophenyl)-phenyl-methan (15)

Darstellung nach Lit.[21]

Schmp.: 93 - 94° (Ethanol) Lit.[74]: 93 - 94°

weiße Kristalle

Ausbeute: 95%

DC: Rf = 0,80 (FM II); an der Luft blaugrün

$C_{23}H_{26}N_2$ (330,5)

Ber.	C	83,59	H	7,93	N 8,48
Gef.	C	83,83	H	8,05	N 8,43

IR-Spektrum: 3020, 2880, 2800, 1610, 1510, 1480, 1440, 1350, 1300, 1260, 1225, 1205, 1190, 1170, 1160, 1125, 1060, 1030, 950, 870, 830, 800, 790, 765, 750, 730, 720, 700

---

74) E.Fischer, O.Fischer und O.Lehmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 798 (1879)

Massenspektrum (EI; 100°): 331 (10), 330 (43; M^+), 329 (12), 313 (2), 286 (6), 254 (20), 253 (100), 211 (6), 210 (37), 209 (39), 208 (24), 195 (5), 194 (17), 193 (6), 167 (6), 166 (22), 165 (76), 164 (13), 163 (5), 153 (5), 152 (9), 142 (6), 141 (9), 134 (8), 119 (9), 118 (11), 117 (29), 103 (8), 91 (5), 77 (7)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,35	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,55 - 7,25	m	13 H	$Ar-\underline{H}$

Bis(4-dimethylaminophenyl)-4'-methylphenyl-methan (63)

Darstellung analog Lit.[21]

Schmp.: 94° (1-Pentanol) Lit.[75]: 93 - 94°

weiße Kristalle

Ausbeute: 56%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft grün

$C_{24}H_{28}N_2$ (344,5)

Ber.	C	83,68	H	8,19	N 8,13
Gef.	C	83,47	H	8,28	N 8,17

IR-Spektrum: 3020, 2880, 2800, 1615, 1565, 1515, 1480, 1445, 1350, 1260, 1225, 1205, 1190, 1165, 1130, 1110, 1060, 1020, 950, 880, 870, 840, 810, 775, 750, 745

---

75) V.Hanzlik und A.Bianchi, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 32, 1287 (1899)

Massenspektrum (EI; 100°): 346 (3), 345 (20), 344 (78; M^+), 343 (24), 331 (2), 330 (3), 328 (2), 302 (3), 301 (9), 254 (27), 253 (100), 237 (15), 225 (7), 224 (38), 223 (44), 222 (13), 210 (8), 209 (6), 208 (18), 194 (5), 180 (5), 179 (12), 178 (7), 173 (10), 172 (36), 171 (9), 166 (7), 165 (22), 164 (7), 163 (5), 148 (5), 142 (5), 141 (9), 134 (18), 127 (9), 126,5 (82), 126 (8), 120 (7), 119 (10), 118 (27), 104 (5), 103 (7), 91 (5), 77 (6)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	3 H	Ar-C<u>H</u>$_3$
2,9	s	12 H	-N(C<u>H</u>$_3$)$_2$
5,3	s	1 H	Ar$_3$C-<u>H</u>
6,5 - 7,1	m	12 H	Ar-<u>H</u>

<u>Bis(4-dimethylaminophenyl)-4'-methoxyphenyl-methan (64)</u>

Darstellung analog Lit.[21]

Schmp.: 102° (1-Pentanol) Lit.[73]: 105°

weiße Kristalle

Ausbeute: 63%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft blauviolett

$C_{24}H_{28}N_2O$ (360,5)

Ber.	C	79,96	H	7,83	N 7,77
Gef.	C	79,84	H	7,88	N 7,81

IR-Spektrum: 3000, 2950, 2880, 2850, 2800, 1610, 1580, 1560, 1510, 1480, 1460, 1440, 1350, 1300, 1290, 1245, 1205, 1180, 1165, 1125, 1105, 1060, 1030, 1010, 945, 870, 850, 815, 800, 775, 740, 720

Massenspektrum (EI; 180°): 361 (15), 360 (52; M^+), 359 (17), 316 (8), 282 (3), 268 (4), 267 (12), 256 (8), 255 (37), 254 (59), 253 (100), 252 (8), 241 (16), 240 (56), 239 (48), 238 (13), 237 (24), 226 (7), 225 (17), 224 (44), 223 (6), 212 (5), 211 (9), 210 (22), 209 (9), 208 (12), 197 (9), 196 (16), 195 (9), 194 (8), 182 (7), 181 (9), 180 (20), 179 (6), 168 (8), 166 (11), 165 (21), 164 (7), 154 (8), 153 (24), 152 (24), 151 (7), 150 (6), 149 (19), 148 (85), 137 (11), 136 (17), 135 (35), 134 (59), 133 (12), 132 (16), 127 (16), 126,5 (54), 121 (37), 120 (44), 119 (41), 118 (56), 117 (10), 115 (12), 114 (12), 107 (10), 105 (26), 104 (25), 103 (11), 93 (10), 92 (27), 91 (39), 90 (11), 89 (11), 79 (20), 78 (24), 77 (68), 76 (17), 65 (22), 64 (16), 63 (19), 55 (10), 51 (18), 50 (10)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	12 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
3,75	s	3 H	$O-C\underline{H}_3$
5,3	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,5 - 7,15	m	12 H	$Ar-\underline{H}$

Tris(4-dimethylaminophenyl)-methan (65)

Darstellung analog Lit.[21]

Schmp.: 175° (Ethanol) Lit.[76]: 175°

weiße Kristalle

Ausbeute: 50%

DC: Rf = 0,65 (FM I); an der Luft violett

$C_{25}H_{31}N_3$ (373,5)

Ber.	C	80,39	H	8,37	N 11,25
Gef.	C	73,34	H	7,83	N 10,25

nach Literatur enthält die Substanz wechselnde Mengen Kristallwasser

76) E.Bamberger und L.Rudolf, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 41, 3311 (1908)

IR-Spektrum: 2960, 2880, 2800, 1615, 1565, 1520, 1480, 1450, 1365, 1290, 1260, 1225, 1210, 1190, 1170, 1135, 1070, 1045, 950, 830, 805, 780, 745, 710

Massenspektrum (EI; 170°): 375 (2), 374 (14), 373 (55; M^+), 372 (23), 356 (6), 330 (2), 329 (6), 254 (18), 253 (100), 252 (59), 251 (5), 237 (48), 221 (7), 209 (10), 208 (18), 194 (5), 193 (5), 186,5 (12), 186 (5), 179 (6), 178 (5), 177 (6), 166 (8), 165 (24), 164 (16), 163 (6), 151 (5), 141 (7), 133 (11), 127 (11), 126,5 (55), 126 (7), 120 (5), 119 (6), 118 (9), 117 (23), 105 (5), 104 (6), 103 (7), 91 (5), 77 (9)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	18 H	$-N(C\underline{H}_3)_2$
5,3	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,7	d	6 H	$Ar-\underline{H}$
7,05	d	6 H	$Ar-\underline{H}$

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV) zur Kondensation von Diarylaminen mit 4-substituierten Benzaldehyden bzw. Furfural (5)

0,01 mol Diarylamin und 0,005 mol Aldehyd werden in 100 ml Ethanol gelöst. Nach Zugabe von 10 ml konzentrierter Salzsäure p.a. wird 24h bei RT im verschlossenene Gefäß unter Lichtausschluß gerührt.
Anschließend wird mit 1 N wäßriger Natronlauge alkalisiert und 2 mal mit ca. 150 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden 3 mal mit ca. 100 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt.
Der Rückstand wird aus siedendem 1-Pentanol unter Filtrieren der siedenden Lösung umkristallisiert.

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-nitrophenylmethan und Oligomere: 71

Darstellung nach AAV
Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
4-Nitrobenzaldehyd (57)

Schmp.: 140° Zers. (1-Pentanol)

orangegelbe Kristalle

Ausbeute: 38%

DC: Rf = 0,80 (FM II); an der Luft gelb

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 60/40/1):

Rt	5,69	14,4%
	9,38	63,1%
	18,90	14,9%

$C_{35}H_{29}N_3O_2$ (523,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 80,28 H 5,58 N 8,03

$C_{56}H_{45}N_5O_4$ (852,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 78,95 H 5,32 N 8,22

Gef. C 79,13 H 5,55 N 8,12

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2930, 2850, 1620, 1595, 1520, 1500, 1445, 1420, 1345, 1300, 1285, 1250, 1225, 1130, 1115, 1050, 1020, 940, 855, 815, 750, 700

Massenspektrum (EI; 280°): 525 (7), 524 (40), 523 (100; M^+), 522 (10), 508 (4), 507 (2), 506 (3), 493 (3), 477 (2), 476 (3), 403 (5), 402 (27), 401 (70), 345 (7), 344 (45), 343 (5), 330 (5), 329 (16), 328 (10), 327 (5), 311 (5), 283 (8), 282 (9), 281 (13), 280 (7), 267 (6), 262 (5), 261,5 (12), 254 (5), 253 (5), 224 (6), 222 (6), 212 (9), 211 (41), 210 (20), 208 (5), 196 (35), 195 (10), 194 (20), 193 (14), 192 (12), 180 (10), 165 (14), 150 (87), 139 (60), 109 (43), 105 (30), 77 (12), 76 (20), 69 (18), 65 (10), 55 (23), 51 (10)

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	3,0	"d"		$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	5,35	s		$Ar_3C-\underline{H}$
	5,9	s	(austauschbar)	$>N\underline{H}$
	6,5 - 7,1	m		$Ar-\underline{H}$
	7,3	d		H-2', H-6'
	8,05	d		H-3', H-5'
($DMSO-d_6$):	2,85	"s"		$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	5,4	s		$Ar_3C-\underline{H}$
	6,55 - 7,0	m		$Ar-\underline{H}$
	7,3	"d"		H-2', H-6'
	8,1	"d"		H-3', H-5'
	8,2	s	(austauschbar)	$>N\underline{H}$

Präparative HPLC:
mobile Phase: n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 40/60/1

71a: Rt 5,29 (2 : 1- Kondensationsprodukt)

Massenspektrum (EI): 524 (18), 523 (52; M^+), 502 (3), 501 (22), 211 (40), 210 (13), 194 (7), 193 (8), 183 (18), 149 (15), 111 (19), 109 (18), 97 (14), 95 (13), 94 (13), 85 (12), 83 (17), 81 (11), 71 (23), 69 (29), 57 (48), 55 (30), 43 (100)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 528 (2), 526 (5), 525 (21), 524 (60; $M+1^+$), 523 (34), 503 (3), 345 (10), 344 (5), 247 (15), 214 (10), 213 (18), 212 (100), 211 (28), 210 (17), 204 (18), 180 (13)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

3,0	"q"		8 H	$-CH_2-CH_2-$
5,4	s		1 H	Ar_3C-H
6,0	s	(austauschbar)	2 H	$>NH$
6,55 - 6,9	m		16 H	Ar-H
7,0 - 7,15	m			
7,2 - 7,4	m			
8,1 - 8,2	"d"		2 H	H-3', H-5'

71b: Rt 6,72 (3 : 2- Kondensationsprodukt)

Massenspektrum (FAB): 854 (2), 853 (12), 852 (31), 851 (45; M^+), 850 (21), 849 (5), 729 (8), 658 (5), 657 (12), 460 (5), 423 (5), 413 (5), 408 (5), 392 (28), 391 (100), 329 (12), 308 (13), 307 (57), 289 (57), 288 (10), 287 (41), 279 (26), 273 (15)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

3,0	m		12 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,4	s		2 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,0	s	(austauschbar)	3 H	$>N\underline{H}$
6,6 - 6,9	m			
7,0 - 7,15	m		24 H	Ar-H
7,25 - 7,35	m			
8,1 - 8,2	"d"		4 H	H-3', H-5'

71c: Rt 9,07 (4 : 3- Kondensationsprodukt)

Massenspektrum:
Mit EI, DCI und FAB gelang es nicht ein Massenspektrum der vermuteten Substanz zu erhalten. Im FD-Spektrum findet man bei m/z 1179 und 1180 das M^+- bzw. $M+1^+$-Ion des 4 : 3- Kondensationsproduktes mit sehr geringer Intensität.

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

3,0	m		16 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,4	s		3 H	$Ar_3C-\underline{H}$
6,0	"d"	(austauschbar)	4 H	$>N\underline{H}$
6,6 - 6,85	m			
7,0 - 7,15	m		32 H	Ar-H
7,25 - 7,35	m			
8,1 - 8,2	"d"		6 H	H-3', H-5'

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-chlorphenylmethan und Oligomere: 72

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
4-Chlorbenzaldehyd (58)

Schmp.: 160° Zers. (1-Pentanol)

blaßrosa Kristalle

Ausbeute: 33%

DC: Rf = 0,85 (FM II); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 50/50/1):

	Rt	
	6,63	3,3%
	7,07	17,8%
	8,59	38,3%
	10,67	25,9%
	13,45	6,6%

$C_{35}H_{29}ClN_2$ (513,1) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 81,93 H 5,70 N 5,46

$C_{56}H_{45}Cl_2N_3$ (830,9) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 80,95 H 5,46 N 5,06

Gef. C 79,74 H 5,59 N 4,88

IR-Spektrum: 3400, 3010, 2920, 2850, 1610, 1590, 1500, 1440, 1405, 1340, 1290, 1250, 1225, 1185, 1165, 1130, 1095, 1020, 940, 925, 815, 750

Massenspektrum (EI; 240°): 514 (2; M^+ für ^{37}Cl), 513 (1), 512 (4; M^+ für ^{35}Cl), 401 (2), 318 (2), 317 (1), 316 (2), 282 (3), 256 (3), 211 (4), 196 (9), 195 (44), 194 (40), 193 (10), 192 (7), 180 (18), 179 (5), 167 (24), 166 (100), 165 (6), 149 (5), 139 (6), 97 (6), 91 (5), 89 (5), 77 (6), 71 (7), 70 (15), 57 (8), 56 (5), 55 (19), 51 (5)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,95	"d"		$-CH_2-CH_2-$
5,25	s		Ar_3C-H
5,85	d	(austauschbar)	$>NH$
6,5 - 7,3	m		Ar-H

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-phenyl-methan und Oligomere: 73

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
Benzaldehyd (14)

Schmp.: 145° Zers. (1-Pentanol)

blaßrosa Kristalle

Ausbeute: 63%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 50/50/1):

Rt	4,29	4,5%
	5,52	7,1%
	6,46	30,3%
	7,70	42,0%
	9,37	14,6%

$C_{35}H_{30}N_2$ (478,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,83 H 6,32 N 5,85

$C_{56}H_{47}N_3$ (762,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

$C_{35}H_{30}N_2$ (478,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,83 H 6,32 N 5,85

$C_{56}H_{47}N_3$ (762,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 88,27 H 6,22 N 5,51

Gef. C 87,87 H 6,44 N 5,15

IR-Spektrum: 3400, 3060, 3020, 2930, 2850, 1610, 1590, 1500, 1440, 1420, 1340, 1300, 1250, 1225, 1130, 1115, 1080, 1060, 1035, 1005, 940, 925, 810, 750, 700

Massenspektrum (EI; 270°): 479 (14), 478 (43; M^+), 477 (6), 402 (13), 401 (43), 299 (6), 284 (33), 283 (25), 282 (23), 281 (5), 280 (7), 268 (10), 267 (8), 240 (7), 239 (19), 231 (9), 208 (6), 206 (5), 196 (7), 195 (55), 194 (100), 193 (29), 192 (15), 191 (10), 190 (5), 181 (8), 180 (20), 179 (9), 178 (9), 167 (9), 166 (6), 165 (12), 153 (5), 152 (12), 151 (5), 118 (16), 106 (11), 91 (21), 89 (12), 77 (23), 65 (10), 63 (11), 51 (22)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,95	"d"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,3	s	$Ar_3C-\underline{H}$
5,85	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,25	m	$Ar-\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-methyl-phenyl-methan und Oligomere: 74

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
4-Tolylaldehyd (59)

Schmp.: 155° Zers. (1-Pentanol)

blaßrosa Kristalle

Ausbeute: 63%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 55/45/1):

Rt	6,64	26,1%
	8,18	49,1%
	10,48	18,7%

$C_{36}H_{32}N_2$ (492,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,77 H 6,55 N 5,69

$C_{58}H_{51}N_3$ (789,8) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 88,21 H 6,51 N 5,32

Gef. C 87,92 H 6,49 N 5,14

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2850, 1610, 1590, 1500, 1440, 1415, 1340, 1300, 1250, 1225, 1190, 1130, 1115, 1055, 1025, 940, 815, 775, 750

Massenspektrum (EI; 250°): 494 (6), 493 (19), 492 (47; M^+), 491 (9), 477 (4), 402 (8), 401 (21), 313 (9), 299 (8), 298 (22), 297 (12), 296 (11), 294 (5), 282 (15), 281 (9), 280 (8), 267 (7), 266 (5), 253 (7), 246 (34), 245 (7), 238 (11), 222 (9), 211 (10), 208 (13), 207 (8), 206 (12), 205 (7), 204 (11), 200 (13), 196 (18), 195 (100), 194 (96), 193 (62), 192 (28), 191 (10), 181 (12), 180 (44), 179 (24), 178 (26), 168 (10), 167 (31), 166 (13), 165 (29), 152 (15), 149 (24), 129 (11), 119 (31), 118 (35), 117 (16), 116 (11), 115 (14), 106 (20), 105 (18), 96 (17), 92 (10), 91 (42), 90 (12), 89 (18), 84 (12), 83 (10), 78 (12), 77 (30), 71 (12), 70 (28), 69 (11), 65 (17), 64 (14), 63 (13), 57 (24), 56 (13), 55 (40), 51 (18), 50 (11)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 792 (3), 791 (5), 790 (15; $M+1^+$ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 428 (2), 386 (10), 329 (10), 312 (12), 301 (10), 300 (28), 299 (18), 298 (25), 286 (10), 285 (12), 284 (20), 210 (12), 208 (32), 197 (17), 196 (100), 195 (33), 194 (95), 193 (22), 182 (25), 181 (16), 179 (75), 178 (17), 136 (22), 135 (10), 129 (25), 122 (38), 121 (10), 108 (78), 107 (15), 106 (18), 94 (82), 93 (16), 91 (12), 78 (12), 61 (15), 58 (10)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3; raschere Aufheizrate): 1088 (8), 1087 (22; $M+1^+$ des 4 : 3- Kondensationsproduktes), 893 (18), 892 (18), 791 (10), 790 (25; $M+1^+$ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 789 (10), 598 (8), 597 (25), 596 (15), 595 (22), 594 (12), 593 (20), 579 (10), 503 (15), 494 (35), 493 (100; $M+1^+$ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 492 (50), 491 (55), 490 (32), 489 (42), 488 (15)

Massenspektrum (FAB): 1089 (10), 1088 (22), 1087 (35), 1086 (15; M^+ des 4 : 3- Kondensationsproduktes), 894 (12), 893 (22), 892 (12), 891 (10), 791 (10), 790 (30), 789 (52; M^+ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 710 (15), 609 (10), 597 (10), 596 (40), 595 (75), 594 (35), 593 (30), 579 (15), 504 (10), 503 (12), 492 (10; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 391 (25), 308 (30), 299 (22), 298 (100), 297 (15), 296 (25), 284 (20)

^1H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	m	$-C\underline{H}_3$
2,95	"d"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,25	s	$Ar_3C-\underline{H}$
5,85	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,15	m	$Ar-\underline{H}$

Präparative HPLC:
mobile Phase: n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 65/35/1

74a: Rt 6,37 (2 : 1- Kondensationsprodukt)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 494 (20), 493 (60; $M+1^+$), 492 (12), 440 (3),429 (3), 428 (5), 424 (3), 423 (5), 411 (5), 392 (5), 391 (22), 369 (5), 354 (5), 314 (5), 300 (5), 299 (5), 283 (8), 282 (10), 280 (5), 279 (19), 261 (5), 225 (12), 211 (12), 210 (100), 209 (33), 208 (13), 205 (18), 196 (65), 184 (62), 130 (15), 119 (12), 105 (10), 95 (20), 81 (27), 69 (15), 58 (22)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	3 H	$-C\underline{H}_3$
3,0	m	8 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,25	s	1 H	$Ar_3C-\underline{H}$
5,85	s (austauschbar)	2 H	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,1	m	18 H	$Ar-\underline{H}$

74b: Rt 7,31

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 1088 (3), 1087 (25), 1086 (18), 1085 (3), 893 (32), 892 (18), 594 (2), 543 (7), 429 (3), 428 (10), 424 (5), 423 (22), 412 (3), 411 (15), 395 (8), 372 (5), 371 (15), 369 (8), 355 (15), 301 (12), 300 (65), 299 (33), 298 (100), 297 (8), 281 (14), 261 (10), 225 (10), 224 (28), 210 (21), 208 (18), 205 (12)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	6 H	$-C\underline{H}_3$
3,0	m	12 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,25	s	2 H	$Ar_3C-\underline{H}$
5,9	s (breit; austauschbar)	8 H	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,1	m	28 H	$Ar-\underline{H}$

74c: Rt 8,84

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 598 (28), 597 (53), 596 (30), 581 (8), 580 (5), 549 (4), 535 (10), 533 (7), 508 (6), 505 (8), 494 (5), 493 (12), 423 (5), 371 (8), 369 (5), 302 (5), 301 (24), 300 (100), 299 (39), 298 (30), 297 (8), 286 (7), 285 (8), 284 (11), 283 (5), 281 (8), 260 (5), 259 (5), 224 (12), 210 (19), 208 (10), 207 (9)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	9 H	$-C\underline{H}_3$
3,0	m	16 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
5,25	s	3 H	$Ar_3C-\underline{H}$
5,85	"d" (austauschbar)	4 H	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,1	m	38 H	$Ar-\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-methoxy-phenyl-methan und Oligomere: 75

Darstellung nach AAV
Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
4-Methoxybenzaldehyd (60)

Schmp.: 145° Zers. (1-Pentanol)

gelbrosa Kristalle

Ausbeute: 61%

DC: Rf = 0,75 (FM I); an der Luft blauviolett

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 23/77/1):

Rt	3,88	3,5%
	4,55	44,9%
	5,51	38,6%
	6,91	9,6%

$C_{36}H_{32}N_2O$ (508,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 85,12 H 6,34 N 5,51

$C_{58}H_{51}N_3O_2$ (822,1) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,74 H 6,25 N 5,11

Gef. C 84,40 H 6,63 N 4,85

IR-Spektrum: 3400, 3010, 2930, 2840, 1610, 1590, 1500, 1440, 1420, 1340, 1300, 1250, 1180, 1130, 1110, 1040, 1015, 940, 815, 780, 755

Massenspektrum (EI; 260°): 509 (6), 508 (16; M^+), 402 (3), 401 (5), 314 (7), 313 (4), 298 (5), 254 (12), 211 (6), 296 (6), 195 (33), 194 (29), 193 (13), 192 (9), 191 (6), 181 (5), 180 (16), 179 (5), 178 (5), 167 (10), 165 (8), 152 (5), 149 (11), 137 (10), 136 (72), 135 (100), 118 (7), 109 (5), 108 (12), 97 (6), 92 (20), 91 (8), 78 (8), 77 (34), 76 (7), 71 (13), 70 (36), 69 (9), 65 (13), 64 (12), 63 (14), 57 (23), 56 (16), 55 (72), 53 (8), 51 (14), 50 (11)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,95	"d"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
3,75	s	$O-C\underline{H}_3$
5,25	s	$Ar_3C-\underline{H}$
5,85	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$
6,5 - 7,1	m	$Ar-\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-dimethyl-aminophenyl-methan und Oligomere: 76

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
4-Dimethylaminobenzaldehyd (22)

Schmp.: 135° Zers. (1-Pentanol)

blaßgrüne Kristalle

Ausbeute: 38%

DC: Rf = 0,70 (FM II); an der Luft blau

HPLC (Säule a; Acetonitril/Dichlormethan 8/92):

Rt	3,73	7,9%
	4,50	68,4%
	6,11	23,0%

$C_{37}H_{35}N_3$ (521,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 85,18 H 6,76 N 8,06

$C_{60}H_{57}N_5$ (848,2) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,97 H 6,77 N 8,26

Gef. C 85,09 H 7,01 N 8,26

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2850, 2800, 1610, 1590, 1520, 1500, 1440, 1340, 1300, 1285, 1250, 1225, 1205, 1165, 1130, 1060, 950, 815, 750

Massenspektrum (EI; 360°): 523 (3), 522 (4), 521 (4; M^+), 520 (4), 519 (4), 507 (5), 462 (6), 461 (10), 460 (4), 459 (4), 447 (5), 446 (5), 445 (9), 445 (3), 443 (5), 431 (6), 430 (5), 425 (5), 424 (5), 423 (5), 417 (8), 416 (9), 415 (6), 414 (5), 410 (5), 409 (6), 403 (7), 402 (12), 401 (14), 400 (15), 399 (10), 398 (10), 386 (11), 384 (11), 370 (11), 357 (12), 356 (14), 343 (16), 342 (25), 341 (26), 340 (19), 333 (10), 329 (13), 328 (69), 327 (89), 326 (57), 325 (26), 315 (11), 314 (35), 313 (22), 312 (38), 311 (14), 310 (14), 298 (17), 282 (19), 281 (19), 280 (17), 268 (22), 267 (19), 230 (15), 208 (30), 207 (29), 206 (32), 204 (24), 195 (52), 194 (74), 193 (100), 192 (58), 191 (35), 181 (21), 180 (92), 179 (35), 178 (25), 167 (25), 165 (26), 163 (32), 156 (29), 155 (21), 149 (24), 148 (21), 135 (30), 134 (59), 133 (21), 122 (40), 121 (61), 119 (54), 106 (30), 105 (38), 91 (33), 78 (35), 77 (54), 64 (34), 51 (32), 50 (22)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 850 (6), 849 (18), 848 (35; $M+1^+$ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 847 (12), 845 (5), 727 (3), 663 (2), 523 (5), 522 (15; $M+1^+$ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 521 (3), 401 (3), 330 (10), 329 (40), 328 (15), 327 (20), 326 (5), 293 (8), 210 (10), 208 (8), 197 (15), 196 (88), 195 (22), 194 (12), 151 (10), 150 (100), 149 (18), 148 (8), 136 (18), 122 (15), 86 (10)

Massenspektrum (FD):

521 / 522 =	M^+	des 2 : 1- Kondensationsproduktes
586,5/ 587 =	M^{2+}	des 4 : 3- "
847 / 848 =	M^+	des 3 : 2- "
1173 /1174 =	M^+	des 4 : 3- "

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	2,95	"t"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$, $-N(C\underline{H}_3)_2$
	5,2	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	5,85	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$
	6,5 - 7,05	m	$Ar-\underline{H}$
(DMSO-d_6):	2,8	"d" (br)	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$, $-N(C\underline{H}_3)_2$
	5,05	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	6,3 - 7,0	m	$Ar-\underline{H}$
	8,05	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepinyl)]-2-furyl-methan und Oligomere: 77

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (4)
Furfural (5)

Schmp.: 145° Zers. (1-Pentanol)

braune Kristalle

Ausbeute: 49%

DC: Rf = 0,85 (FM I und FM II); an der Luft braun

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 60/40/1):

Rt	4,96	9,7%
	6,35	36,6%
	8,25	6,2%
	8,65	38,6%
	12,18	7,4%

$C_{33}H_{28}N_2O$ (468,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,59 H 6,02 N 5,98

$C_{52}H_{43}N_3O_2$ (741,9) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,18 H 5,84 N 5,66

Gef. C 84,08 H 5,86 N 5,36

IR-Spektrum: 3400, 3120, 3020, 2940, 2850, 1610, 1590, 1500, 1440, 1415, 1340, 1290, 1250, 1230, 1170, 1130, 1075, 1050, 1015, 945, 890, 815, 780, 750

Massenspektrum (EI; 350°): 742 (1), 741 (1; M^+), 547 (1), 482 (1), 463 (1), 462 (3), 461 (1), 372 (2), 371 (3), 275 (3), 274 (12), 273 (4), 272 (2), 246 (2), 245 (27), 230 (3), 229 (3), 219 (3), 218 (3), 21) (3), 208 (7), 204 (3), 195 (5), 194 (6), 167 (5), 149 (10), 144 (10), 118 (11), 106 (18), 105 (17), 104 (12), 92 (12), 91 (100), 85 (10), 81 (15), 78 (10), 77 (26), 69 (12), 65 (18), 64 (16), 57 (11), 55 (15), 52 (13), 51 (15)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 743 (3), 742 (8; M^+ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 329 (5), 276 (15), 275 (3), 274 (8), 210 (20), 209 (8), 208 (18), 197 (10), 196 (75), 195 (20), 194 (40), 180 (20), 150 (58), 136 (61), 135 (15), 134 (10), 123 (12), 122 (100), 121 (18), 120 (15), 109 (12), 108 (92), 107 (17), 106 (15), 100 (10), 96 (12), 94 (42), 93 (10), 83 (27), 82 (13), 69 (14), 68 (10), 58 (35)

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	2,95	"d"		$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	5,2	s		$Ar_3C-\underline{H}$
	5,85	"d"	(teilweise austauschbar)	$>N\underline{H}$, H-3'
	6,25	q		H-4'
	6,5 - 7,05	m		Ar-H
	7,3	d		H-5'
($DMSO-d_6$):	2,9	"s"		$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	5,15	s		$Ar_3C-\underline{H}$
	5,9	d		H-3'
	6,3	q		H-4'
	6,5 - 7,05	m		Ar-H
	7,5	d		H-5'
	8,2	s	(austauschbar)	$>N\underline{H}$

Bis(4-diphenylamino)-4'-nitrophenyl-methan und Oligomere: 79

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
4-Nitrobenzaldehyd (57)

Schmp.: 90° Zers. (1-Pentanol)

gelbe Kristalle

Ausbeute: 20%

DC: Rf = 0,70 (FM II); an der Luft gelb

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 45/55/1):

Rt	5,79	35,1%
	10,62	42,9%
	19,26	13,4%

$C_{31}H_{25}N_3O_2$ (471,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 78,96 H 5,34 N 8,91

$C_{50}H_{39}N_5O_4$ (773,9) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 77,60 H 5,08 N 9,05

Gef. C 76,59 H 5,14 N 8,78

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 1600, 1510, 1500, 1445, 1400, 1350, 1315, 1250, 1180, 1110, 1015, 880, 820, 750, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 621 (5), 620 (9), 602 (8), 487 (8), 472 (7), 471 (18; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 365 (7), 350 (8), 349 (24), 334 (5), 320 (5), 319 (32), 318 (100), 304 (4), 303 (9), 302 (6), 288 (8), 274 (5), 273 (16), 272 (6), 271 (5), 257 (5), 256 (7), 255 (6), 254 (7), 236 (12), 202 (8)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 775 (3), 774 (8; $M+1^+$ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 773 (3), 772 (5), 652 (5), 651 (5), 488 (10), 487 (5), 473 (20), 472 (50; $M+1^+$ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 471 (25), 187 (20), 186 (100), 185 (55), 184 (40), 180 (32), 170 (30), 169 (12), 157 (15), 151 (8), 110 (18), 94 (58), 93 (18)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

5,4	s	Ar_3C-H
5,65	s (breit; austauschbar)	>NH
6,80 - 7,35	m	Ar-H
8,05	d	H-3', H-5'

Bis(4-diphenylamino)-4'-chlorphenyl-methan und Oligomere: 80

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
4-Chlorbenzaldehyd (58)

Schmp.: 105° Zers. (1-Pentanol)

rosa Kristalle

Ausbeute: 15%

DC: Rf = 0,75 (FM I und FM II); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 60/40/1):

Rt	
5,10	5,1%
5,53	10,3%
6,20	9,4%
6,88	15,9%
7,61	11,2%
8,73	24,8%
11,07	14,0%

$C_{31}H_{25}ClN_2$ (461,0) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 80,77 H 5,47 N 6,08

$C_{50}H_{39}Cl_2N_3$ (752,8) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 79,78 H 5,22 N 5,58

Gef. C 78,50 H 5,34 N 4,97

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2860, 1600, 1510, 1490, 1400, 1310, 1250, 1180, 1090, 1030, 1020, 870, 855, 815, 780, 750, 720, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 642 (3), 641 (4), 640 (8), 585 (2), 584 (2), 583 (4), 582 (3), 581 (3), 547 (2), 472 (5), 463 (3), 462 (8; M^+ für ^{37}Cl), 461 (9), 460 (22; M^+ für ^{35}Cl), 459 (6), 377 (8), 376 (11), 370 (6), 369 (5), 368 (15), 350 (10), 349 (35), 320 (7), 295 (5), 294 (17), 293 (19), 292 (59), 291 (21), 290 (18), 266 (8), 265 (14), 257 (7), 256 (23), 255 (9), 254 (17), 230 (11), 201 (13), 199 (23), 182 (21), 181 (11), 180 (55), 179 (11), 178 (10), 174 (15), 169 (58), 168 (30), 167 (40), 166 (25), 165 (100), 164 (12), 163 (10), 153 (19), 152 (31), 139 (15), 127 (15), 93 (25), 92 (46), 91 (21), 78 (24), 77 (82), 66 (18), 65 (43), 64 (19), 63 (15), 55 (19), 51 (55)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

5,32	s	Ar_3C-H
5,55	s (breit; austauschbar)	>NH
6,75 - 7,3	m	Ar-H

Bis(4-diphenylamino)-phenyl-methan und Oligomere: 81

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
Benzaldehyd (14)

Schmp.: 100° Zers. (1-Pentanol)

rosa Kristalle

Ausbeute: 24%

DC: Rf = 0,80 (FM II); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 40/60/1):

Rt	4,55	9,0%
	5,33	7,3%
	5,60	21,2%

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 40/60/1):

Rt	4,55	9,0%
	5,33	7,3%
	5,60	21,2%
	6,57	9,9%
	7,05	23,8%
	8,29	6,1%
	9,03	14,6%
	11,72	4,3%

$C_{31}H_{26}N_2$ (426,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,29 H 6,14 N 6,57

$C_{50}H_{41}N_3$ (683,9) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,81 H 6,04 N 6,14

Gef. C 87,98 H 6,20 N 5,94

IR-Spektrum: 3400, 3060, 3030, 1600, 1580, 1510, 1445, 1375, 1345, 1310, 1255, 1170, 1115, 1075, 1030, 1015, 1000, 960, 935, 905, 880, 810, 750, 710

Massenspektrum (EI; 350°): 684 (17), 683 (28; M^+ des 3 : 2-Kondensationsproduktes), 607 (4), 606 (9), 515 (3), 514 (4), 513 (5), 437 (3), 427 (13), 426 (39; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 425 (9), 350 (10), 349 (38), 342 (5), 335 (4), 334 (11), 303 (3), 264 (8), 259 (14), 258 (64), 257 (35), 256 (45), 255 (9), 254 (14), 241 (10), 213 (23), 182 (10), 180 (39), 174 (18), 169 (41), 168 (29), 167 (31), 166 (32), 165 (100), 152 (16), 151 (18), 115 (13), 92 (11), 91 (20), 90 (13), 78 (15), 77 (50), 69 (13), 66 (14), 65 (20), 64 (10), 63 (10), 51 (29), 50 (10)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

5,37	s	Ar_3C-H
5,55	"d" (austauschbar)	>NH
6,65 - 7,35	m	Ar-H

Bis(4-diphenylamino)-4'-methylphenyl-methan und Oligomere: 82

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
4-Tolylaldehyd (59)

Schmp.: 90° Zers. (1-Pentanol)

rosa Kristalle

Ausbeute: 25%

DC: Rf = 0,80 (FM II); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 45/55/1):

Rt 4,89	10,2%
5,65	4,2%
6,12	15,9%
7,13	7,4%
7,90	19,4%
9,24	7,2%
10,52	16,2%
12,34	3,5%
14,35	7,2%

$C_{32}H_{28}N_2$ (440,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,24 H 6,41 N 6,36

$C_{52}H_{45}N_3$ (712,0) 3 : 2- Kondensationprodukt

Ber. C 87,73 H 6,37 N 5,90

Gef. C 87,53 H 6,46 N 5,64

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2850, 1600, 1510, 1445, 1400, 1315, 1250, 1180, 1150, 1115, 1020, 880, 850, 810, 770, 750, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 713 (8), 712 (27), 711 (53; M^+ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 710 (7), 621 (11), 620 (22), 619 (4), 544 (3), 543 (8), 542 (5), 541 (4), 451 (3), 441 (5), 440 (17; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 439 (5), 356 (11), 349 (16), 348 (18), 310 (10), 273 (13), 272 (100), 271 (53), 270 (30), 265 (21), 257 (11), 256 (32), 255 (15), 254 (19), 226 (11), 194 (11), 182 (14), 181 (14), 180 (58), 179 (76), 178 (25), 168 (16), 167 (27), 166 (24), 165 (84), 153 (17), 152 (24), 128 (10), 115 (12), 105 (12), 93 (12), 92 (23), 91 (16), 78 (13), 77 (45), 69 (28), 66 (11), 65 (24), 64 (14), 51 (14)

Massenspektrum (DCI; Reaktionsgas NH_3): 713 (5), 712 (5; $M+1^+$ des 3 : 2- Kondensationsprodukte), 442 (15), 441 (42; $M+1^+$ des 2 : 1- Kondensationsprodukte), 440 (20), 171 (13), 170 (100), 169 (42)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	$-CH_3$
5,3	s	Ar_3C-H
5,5	"d" (austauschbar)	$>NH$
6,75 - 7,3	m	Ar-H

Bis(4-diphenylamino)-4'-methoxyphenyl-methan und Oligomere: 83

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
4-Methoxybenzaldehyd (60)

Schmp.: 85° Zers. (1-Pentanol)

rotbraune Kristalle

Ausbeute: 23%

DC: Rf = 0,80 (FM II); an der Luft blaugrün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 45/55/1):

Rt	4,95	12,7%
	7,36	47,5%
	8,50	4,9%
	11,70	26,7%

$C_{32}H_{28}N_2O$ (456,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,18 H 6,18 N 6,14

$C_{52}H_{45}N_3O_2$ (744,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 83,95 H 6,10 N 5,65

Gef. C 84,08 H 6,16 N 5,59

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2940, 2840, 1600, 1510, 1460, 1440, 1310, 1250, 1180, 1110, 1030, 820, 770, 750, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 744 (3), 743 (4; M^+ des 3 : 2-Kondensationsproduktes), 626 (1), 624 (1), 591 (3), 590 (6), 574 (3), 573 (3), 484 (2), 474 (4), 473 (9), 472 (3), 458 (3), 457 (17), 456 (41; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 455 (13), 365 (8), 364 (13), 350 (6), 349 (24), 348 (4), 304 (7), 303 (22), 289 (13), 288 (50), 287 (30), 286 (13), 285 (8), 273 (10), 272 (20), 256 (9), 254 (7), 244 (6), 243 (5), 242 (6), 241 (9), 229 (8), 228 (24), 211 (7), 197 (10), 196 (56), 195 (12), 185 (51), 182 (11), 180 (15), 179 (10), 174 (19), 170 (16), 169 (100), 168 (75), 167 (66), 166 (19), 165 (19), 154 (12), 153 (28), 152 (30), 136 (21), 135 (67), 115 (15), 93 (22), 92 (28), 84 (25), 78 (18), 77 (68), 70 (19), 66 (26), 65 (34), 64 (17), 63 (20), 55 (34), 51 (39)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

3,75	s	O-C<u>H</u>$_3$
5,3	s	Ar$_3$C-<u>H</u>
5,5	"d" (austauschbar)	>N<u>H</u>
6,65 - 7,35	m	Ar-<u>H</u>

Bis(4-diphenylamino)-4'-dimethylaminophenyl-methan und Oligomere: 84

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
4-Dimethylaminobenzaldehyd (22)

Schmp.: 80° Zers. (1-Pentanol)

gelbe Kristalle

Ausbeute: 9%

DC: Rf = 0,65 (FM I), Rf = 0,80 (FM II); beide an der Luft blau

HPLC (Säule b; Acetonitril/Wasser 92/8):

Rt	3,34	3,8%
	3,88	56,1%
	5,65	33,6%

$C_{33}H_{31}N_3$ (469,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,40 H 6,65 N 8,95

$C_{54}H_{51}N_5$ (770,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,23 H 6,68 N 9,10

Gef. C 84,17 H 6,62 N 8,87

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2850, 2800, 1650, 1600, 1510, 1445, 1370, 1315, 1250, 1230, 1205, 1170, 1125, 1060, 1030, 1015, 1000, 950, 875, 815, 750, 730, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 770 (6), 769 (10; M^+ des 3 : 2-Kondensationsproduktes), 648 (3), 647 (5), 602 (6), 601 (6), 600 (9), 599 (9), 598 (10), 481 (4), 480 (11), 470 (18), 469 (52; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 468 (18), 377 (7), 349 (12), 348 (12), 347 (6), 302 (25), 301 (100), 300 (48), 299 (14), 285 (18), 256 (19), 254 (13), 234 (15), 208 (14), 189 (20), 182 (10), 180 (18), 169 (27), 168 (19), 167 (25), 166 (18), 165 (43), 152 (10), 151 (15), 150 (48), 149 (15), 148 (16), 134 (29), 121 (16), 120 (17)

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	2,95	"d"	$-N(C\underline{H}_3)_2$
	5,3	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	5,55	"d" (br; austauschbar)	$>N\underline{H}$
	6,5 - 7,15	m	$Ar-\underline{H}$
($DMSO-d_6$):	2,8	s	$-N(C\underline{H}_3)_2$
	5,2	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	6,5 - 7,2	m	$Ar-\underline{H}$
	7,95	"d" (austauschbar)	$>N\underline{H}$

2-[Bis(4'-diphenylamino)]-methyl-furan und Oligomere: 85

Darstellung nach AAV
Ausgangsverbindungen: Diphenylamin (6)
Furfural (5)

Schmp.: 85° Zers. (1-Pentanol)

braune Kristalle

Ausbeute: 23%

DC: Rf = 0,70 (FM II); an der Luft rotbraun

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 60/40/1):

Rt 4,97	11,2%
6,93	43,8%
10,19	35,8%
15,22	6,5%

$C_{29}H_{24}N_2O$ (416,5) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 83,63 H 5,81 N 6,73

$C_{46}H_{37}N_3O_2$ (663,8) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 83,23 H 5,62 N 6,33

Gef. C 82,56 H 5,45 N 5,80

IR-Spektrum: 3400, 3030, 1710, 1665, 1600, 1510, 1500, 1450, 1400, 1315, 1250, 1180, 1125, 1075, 1010, 965, 930, 890, 800, 770, 750, 700

Massenspektrum (EI; 350°): 665 (4), 664 (16), 663 (35; M^+ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 662 (3), 496 (5), 495 (7), 494 (7), 466 (3), 465 (6), 429 (2), 417 (11), 416 (33; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 415 (6), 387 (3), 350 (3), 3 349 (4), 332 (4), 326 (3), 325 (7), 324 (13), 309 (7), 297 (6), 296 (8), 295 (8), 270 (5), 269 (6), 268 (5), 267 (5), 256 (9), 254 (6), 249 (31), 248 (100), 247 (37), 220 (15), 219 (14), 218 (29), 217 (17), 208 (17), 206 (14), 204 (18), 203 (10), 202 (10), 194 (12), 193 (31), 191 (12), 183 (12), 182 (71), 180 (21), 170 (16), 169 (94), 168 (58), 167 (43), 166 (13), 165 (17), 156 (13), 151 (10), 128 (36), 115 (33), 93 (16), 92 (42), 91 (18), 83 (17), 81 (17), 78 (16), 77 (55), 66 (22), 65 (37), 63 (15), 51 (15)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

5,2	s	Ar_3C-H
5,5	"d" (austauschbar)	>NH
5,85	d	H-3'
6,25	q	H-4'
6,5 - 7,3	m	H-5', Ar-H

Bis[4(3'-tolyl)-phenylamino]-4"-nitrophenyl-methan und Oligomere: 87

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 3-Methyldiphenylamin (86)
4-Nitrobenzaldehyd (57)

Schmp.: 130° Zers. (1-Pentanol)

gelbe Kristalle

Ausbeute: 22%

DC: Rf = 0,75 FM I und FM II); an der Luft gelb

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 45/55/1):

Rt	4,69	19,4%
	5,49	8,2%
	6,92	34,9%
	8,34	9,6%
	11,04	19,7%
	18,85	3,3%

$C_{33}H_{29}N_3O_2$ (499,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 79,33 H 5,85 N 8,41

$C_{53}H_{45}N_5O_4$ (816,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 78,02 H 5,56 N 8,58

Gef. C 78,71 H 5,49 N 8,58

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2940, 2850, 1600, 1510, 1495, 1450, 1395, 1345, 1315, 1245, 1180, 1120, 1110, 1030, 1015, 960, 870, 850, 810, 790, 745, 700

Massenspektrum (EI; 300°): 500 (7), 499 (11; M^+), 378 (6), 377 (17), 317 (22), 316 (6), 315 (14), 299 (14), 271 (21), 270 (29), 269 (38), 268 (18), 267 (12), 256 (10), 255 (10), 254 (13), 249 (10), 246 (20), 241 (10), 194 (20), 193 (12), 192 (11), 184 (14), 183 (58), 182 (21), 181 (20), 180 (71), 179 (18), 178 (41), 177 (10), 167 (14), 166 (54), 165 (18), 164 (26), 154 (10), 153 (14), 152 (46), 149 (20), 115 (17), 106 (19), 105 (39), 104 (22), 103 (22), 94 (16), 93 (26), 92 (53), 91 (29), 89 (17), 79 (18), 78 (39), 77 (100), 76 (23), 66 (20), 65 (42), 63 (23), 57 (22), 55 (21), 52 (16), 51 (42), 50 (26)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,1	"d"		C-3'-C<u>H</u>$_3$
5,4	s		Ar$_3$C-<u>H</u>
5,65	s	(br; austauschbar)	>N<u>H</u>
6,8 - 7,35	m		Ar-<u>H</u>
8,05	"d"		H-3", H-5"

Bis[4-(3'-tolyl)-phenylamino]-4"-methylphenyl-methan und Oligomere: 88

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 3-Methyldiphenylamin (86)
4-Tolylaldehyd (59)

Schmp.: 150° Zers. (Cyclohexan)

blaßrosa Kristalle

Ausbeute: 67%

DC: Rf = 0,80 (FM I und FM II); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 65/35/1):

Rt	6,27	3,6%
	6,73	7,9%
	8,16	12,7%
	8,93	22,9%
	10,33	13,7%
	11,59	25,1%
	14,46	9,6%

$C_{34}H_{32}N_2$ (468,6) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,23 H 6,88 N 5,98

$C_{55}H_{51}N_3$ (754,0) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,61 H 6,82 N 5,57

Gef. C 87,28 H 6,53 N 5,25

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2850, 1600, 1580, 1500, 1450, 1385, 1320, 1250, 1180, 1110, 1020, 960, 850, 810, 775, 750, 700

Massenspektrum (EI; 300°): 653 (1), 572 (3), 571 (5), 555 (3), 469 (5), 468 (13; M^+), 467 (3), 454 (2), 453 (2), 392 (4), 391 (3), 390 (4), 389 (4), 388 (6), 387 (3), 378 (9), 377 (33), 376 (25), 375 (7), 374 (5), 373 (5), 371 (3), 369 (7), 363 (6), 362 (13), 361 (5), 331 (11), 324 (11), 323 (14), 288 (14), 287 (68), 286 (100), 285 (27), 284 (35), 272 (20), 271 (25), 270 (97), 269 (10), 268 (11), 196 (55), 194 (21), 193 (19), 192 (16), 184 (15), 183 (87), 182 (27), 181 (21), 180 (28), 179 (58), 178 (34), 167 (34), 165 (20), 105 (19), 93 (15), 92 (24), 91 (29), 78 (20), 77 (48), 76 (19), 65 (31), 63 (15), 51 (20)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,1	"d"	C-3'-CH_3
2,3	s	C-4"-CH_3
5,3	s	Ar_3C-H
5,45	"d" (breit; austauschbar)	>NH
6,5 - 7,2	m	Ar-H

Bis[4-(3'-tolyl)-phenylamino]-4"-dimethylaminophenyl-methan und Oligomere: 89

Darstellung nach AAV

Ausgangsverbindungen: 3-Methyldiphenylamin (86)
4-Dimethylaminobenzaldehyd (22)

SC-Abtrennung von 89: Säule: 60x3 cm; Kieselgel 60 (70 - 210 mesh; Merck)
Elutionsmittel: Chloroform 85
Ethylacetat 15
Tropfgeschwindigkeit: ca. 10 Tropfen/Min.
die ersten 300 ml (farblos) enthalten 89

Schmp.: 86 - 87° (Ligroin 100 - 140°)

weiße Kristalle

Ausbeute: 18%

DC: Rf = 0,65 (FM II); an der Luft blau

HPLC (Säule b; Acetonitril/Wasser 92/8):

Rt	4,62	86,0%
	6,01	6,1%

$C_{35}H_{35}N_3$ (497,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,47 H 7,09 N 8,44

$C_{57}H_{57}N_5$ (812,1) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 84,30 H 7,08 N 8,62

Gef. C 84,39 H 7,06 N 8,56

IR-Spektrum: 3400, 3020, 2920, 2850, 2800, 1600, 1510, 1495, 1445, 1390, 1340, 1320, 1250, 1205, 1180, 1160, 1130, 1100, 1075, 1060, 1030, 1010, 950, 860, 840, 815, 790, 750, 695

Massenspektrum (EI; 290°): 499 (8), 498 (40), 497 (100; M^+), 496 (17), 484 (3), 483 (10), 482 (17), 453 (4), 405 (4), 372 (13), 371 (5), 370 (11), 361 (10), 316 (21), 315 (80), 314 (20), 313 (49), 270 (22), 77 (16), 51 (10)

Massenspektrum (EI): 814 (2), 813 (18), 812 (58), 811 (95, M^+ des 3 : 2- Kondensationsproduktes), 810 (15), 798 (2), 797 (9), 796 (17), 767 (2), 692 (8), 691 (10), 690 (8), 689 (10), 675 (6), 631 (10), 630 (32), 629 (41), 628 (18), 627 (15), 614 (5), 613 (15), 508 (10), 506 (6), 498 (8), 497 (35; M^+ des 2 : 1- Kondensationsproduktes), 496 (44), 495 (12), 494 (8), 482 (5), 481 (5), 480 (5), 406 (11), 405 (20), 316 (31), 315 (100), 314 (30), 313 (35), 299 (15), 271 (25), 270 (11), 221 (15), 208 (8), 183 (20), 178 (18), 134 (10)

Massenspektrum (FD):

405,5/ 406	= M^{2+}	des 3 : 2- Kondensationsproduktes
497 / 498	= M^+	des 2 : 1- "
562,5/ 563	= M^{2+}	des 4 : 3- "
719,5/ 720	= M^{2+}	des 5 : 4- "
811 / 812	= M^+	des 3 : 2- "
1125 /1126	= M^+	des 4 : 3- "

^{1}H-NMR-Spektrum:

($CDCl_3$):	2,1	"d"	C-3'-$\underline{CH}_3$
	2,9	s	-N($\underline{CH}_3$)$_2$
	5,4	s	Ar_3C-$\underline{H}$
	5,55	"d" (br; austauschbar)	>N$\underline{H}$
	6,5 - 7,25	m	Ar-$\underline{H}$
($DMSO-d_6$):	2,05	s	C-3'-$\underline{CH}_3$
	2,8	s	-N($\underline{CH}_3$)$_2$
	5,35	s	Ar_3C-$\underline{H}$
	6,4 - 7,25	m	Ar-$\underline{H}$
	7,9	"d" (austauschbar)	>N$\underline{H}$

10,11-Dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepin (92)
Darstellung nach Lit.[68]

Schmp.: 107° (Ethanol) Lit.[68]: 106 - 107°

weiße Nadeln

Ausbeute: 46% Lit.[68]: 56%

DC: Rf = 0,5 (FM III) und Rf = 0,75 (FM V)

HPLC (Säule b; Methanol/Triethylamin/Wasser 79/1/20):
Rt 15,95

$C_{15}H_{15}N$ (209,3)

Ber.	C	86,08	H	7,22	N 6,69
Gef.	C	85,95	H	7,24	N 6,53

IR-Spektrum: 3060, 2980, 2955, 2910, 2840, 2820, 1590, 1570, 1560, 1485, 1450, 1360, 1330, 1300, 1290, 1270, 1235, 1220, 1205, 1180, 1170, 1160, 1130, 1110, 1065, 1055, 1040, 1030, 970, 940, 935, 920, 870, 860, 850, 795, 765, 750, 740, 715

Massenspektrum (EI; 90°): 210 (10), 209 (68; M^+), 208 (18), 195 (13), 194 (100), 193 (24), 192 (11), 179 (10), 178 (10), 165 (10), 103 (15), 91 (11), 89 (11), 51 (10)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

3,15	"s"	4 H	$-CH_2-CH_2-$
3,35	s	3 H	$-CH_3$
6,7 - 7,2	m	8 H	Ar-H

10,11-Dihydro-5-ethyl-dibenz[b,f]azepin (93)

Darstellung analog Lit.[68]

Schmp.: 45° (Ethanol)

weiße Blättchen

Ausbeute: 27%

DC: Rf = 0,5 (FM III)

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 57/43/1):
Rt 2,11

$C_{16}H_{17}N$ (223,3)

Ber.	C	86,05	H	7,67	N 6,27
Gef.	C	85,80	H	7,62	N 6,19

IR-Spektrum: 3060, 3020, 2970, 2920, 2850, 1600, 1575, 1490, 1470, 1450, 1385, 1320, 1280, 1250, 1230, 1180, 1130, 1110, 1085, 1060, 1040, 980, 950, 940, 910, 870, 855, 810, 760, 740, 720

Massenspektrum (EI; 50°): 223 (41; M^+), 209 (18), 208 (100), 194 (52), 193 (63), 192 (14), 91 (13), 89 (13), 77 (11), 65 (10), 63 (12), 51 (13)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

1,1	t	3 H	$-CH_2-\underline{C}H_3$
3,1	"s"	4 H	$-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2-$
3,7	q	2 H	$-\underline{C}H_2-CH_3$
6,65 - 7,15	m	8 H	Ar-$\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-nitrophenyl-methan und Oligomere: 94

Darstellung nach AAV (Reaktionstemperatur 100°)
Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepin (92)
4-Nitrobenzaldehyd (57)

Schmp.: 80° Zers. (1-Pentanol)

gelbe Kristalle

Ausbeute: 40%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft gelb

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 43/57/1):

Rt	3,93	45,5%
	5,04	33,2%
	6,65	4,8%
	7,28	12,5%

$C_{37}H_{33}N_3O_2$ (551,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 80,55 H 6,03 N 7,62

$C_{59}H_{51}N_5O_4$ (894,1) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 79,26 H 5,75 N 7,83

Gef. C 78,89 H 6,20 N 7,91

IR-Spektrum: 3020, 2920, 2840, 2800, 1595, 1515, 1490, 1445, 1345, 1330, 1270, 1230, 1190, 1180, 1160, 1055, 1015, 930, 910, 860, 810, 750, 730, 700

Massenspektrum (EI; 240°): 553 (5), 552 (22), 551 (53; M^+), 537 (5), 536 (9), 535 (3), 522 (6), 521 (12), 520 (3), 506 (3), 430 (8), 429 (22), 413 (3), 399 (5), 343 (7), 313 (7), 297 (7), 281 (8), 280 (8), 277 (5), 276 (10), 268 (8), 267 (7), 266 (7), 265 (5), 261 (13), 254 (6), 253 (8), 252 (7), 238 (22), 237 (17), 209 (21), 208 (33), 207 (54), 206 (49), 205 (19), 204 (31), 199 (24), 194 (63), 193 (100), 192 (58), 191 (42), 180 (37), 179 (38), 178 (54), 167 (38), 166 (26), 165 (65), 152 (31), 149 (32), 132 (76), 131 (21), 130 (47), 128 (21), 120 634), 118 (66), 117 (43), 115 (28), 106 (35), 105 (22), 104 (21), 91 (90), 89 (31), 77 (39), 65 (29), 57 (42), 55 (29)

^{1}H-NMR-Spektrum :

($CDCl_3$):	3,1	"s"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	3,3	s	$-C\underline{H}_3$
	5,35	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	6,6 - 7,3	m	$Ar-\underline{H}$
	8,05	"d"	H-3', H-5'
(DMSO-d_6):	3,0	"s"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
	3,2	s	$-C\underline{H}_3$
	5,5	s	$Ar_3C-\underline{H}$
	6,7 - 7,2	m	$Ar-\underline{H}$
	7,3	d	H-2', H-6'
	8,1	"d"	H-3', H-5'

Bis[2-(10,11-dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-methyl-phenyl-methan und Oligomere: 95

Darstellung nach AAV (Reaktionstemperatur 100°)

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepin (9
4-Tolylaldehyd (59)

Schmp.: 90° Zers. (1-Pentanol)

weiße Kristalle

Ausbeute: 40%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan 75/25):

Rt	5,52	42,1%
	6,49	44,4%
	7,76	11,6%

$C_{38}H_{36}N_2$ (520,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,65 H 6,97 N 5,38

$C_{61}H_{57}N_3$ (832, 1) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 88,05 H 6,91 N 5,05

Gef. C 86,46 H 7,22 N 4,83

IR-Spektrum: 3020, 2940, 2910, 2850, 2800, 1595, 1510, 1490, 1445, 1325, 1290, 1270, 1235, 1185, 1165, 1140, 1120, 1110, 1055, 1020, 930, 910, 845, 810, 755

Massenspektrum (EI; 200°): 522 (2), 521 (38), 520 (99; M^+), 506 (7), 505 (16), 489 (3), 420 (7), 419 (22), 402 (3), 401 (3), 400 (5), 388 (5), 313 (5), 312 (19), 311 (6), 297 (9), 296 (12), 281 (8), 280 (8), 267 (5), 266 (5), 265 (6), 260 (31), 254 (5), 253 (10), 252 (19), 246 (20), 208 (19), 207 (27), 206 (43), 205 (20), 204 (39), 199 (20), 194 (56), 193 (97), 192 (57), 191 (35), 180 (29), 179 (42), 178 (60), 167 (35), 166 (31), 165 (60), 152 (20), 132 (94), 130 (33), 128 (29), 120 (31), 118 (65), 117 (53), 115 (21), 106 (33), 105 (68), 91 (100), 79 (21), 77 (27), 57 (27)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,3	s	Ar-C<u>H</u>$_3$
3,05	"d"	-C<u>H</u>$_2$-C<u>H</u>$_2$-
3,3	s	N-C<u>H</u>$_3$
5,25	s	Ar$_3$C-<u>H</u>
6,7 - 7,25	m	Ar-<u>H</u>

Bis[2-(10,11-dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-dimethylaminophenyl-methan und Oligomere: 96

Darstellung nach AAV (Reaktionstemperatur 100°)
Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5-methyl-dibenz[b,f]azepin (9
4-Dimethylaminobenzaldehyd (22)

Schmp.: 80° Zers. (1-Pentanol)

graue Kristalle

Ausbeute: 18%

DC: Rf = 0,80 (FM I und FM II); an der Luft blau

HPLC (Säule b; Acetonitril/Wasser 98/2):

Rt	4,87	47,6%
	6,37	34,5%
	9,00	10,5%

$C_{39}H_{39}N_3$ (549,8) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 85,21 H 7,15 N 7,64

$C_{63}H_{63}N_5$ (890,2) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 85,00 H 7,13 N 7,87

Gef. C 84,25 H 7,09 N 7,52

IR-Spektrum: 3400, 2940 - 2860, 2800, 1610, 1595, 1510, 1490, 1480, 1445, 1325, 1270, 1235, 1200, 1160, 1140, 1125, 1110, 1060, 950, 930, 910, 840, 820, 755, 710

Massenspektrum (EI; 220°): 551 (8), 550 (34), 549 (78; M^+), 548 (16), 535 (7), 534 (11), 518 (3), 505 (3), 430 (7), 429 (12), 428 (8), 342 (19), 341 (64), 340 (25), 326 (8), 325 (14), 311 (13), 310 (7), 309 (6), 275 (14), 222 (18), 221 (10), 220 (10), 218 (10), 214 (14), 210 (12), 209 (15), 208 (30), 207 (28), 206 (33), 205 (12), 204 (20), 195 (20), 194 (100), 193 (64), 192 (46), 191 (28), 180 (24), 179 (32), 178 (38), 171 (15), 170 (34), 168 (16), 167 (35), 166 (21), 165 (45), 163 (44), 162 (28), 155 (22), 154 (15), 152 (22), 149 (42), 148 (16), 141 (16), 134 (56), 133 (18), 132 (92), 131 (16), 130 (26), 128 (18), 121 (37), 120 (16), 119 (18), 118 (64), 117 (34), 115 (22), 106 (20), 105 (28), 104 (25), 103 (20), 91 (82), 90 (19), 89 (24), 85 (15), 83 (22), 79 (16), 78 (18), 77 (47), 71 (36), 70 (46), 69 (28), 65 (28), 63 (16), 57 (86), 56 (37), 55 (76), 51 (24)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,9	s	$-N(C\underline{H}_3)_2$
3,1	"t"	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
3,3	s	$N-C\underline{H}_3$
5,25	s	$Ar_3C-\underline{H}$
6,5 - 7,15	m	$Ar-\underline{H}$

Bis[2-(10,11-dihydro-5-ethyl-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-nitro-phenyl-methan und Oligomere: 97

Darstellung nach AAV (Reaktionstemperatur 100°)

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5-ethyl-dibenz[b,f]azepin (93)
4-Nitrobenzaldehyd (57)

Schmp.: 120° Zers. (1-Pentanol)

gelbe Kristalle

Ausbeute: 57%

DC: Rf = 0,75 (FM I); an der Luft gelb

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 63/37/1):

Rt	3,58	26,0%
	4,27	31,9%
	5,21	14,2%
	5,49	6,5%
	5,79	6,5%
	6,55	5,3%

$C_{39}H_{37}N_3O_2$ (579,7) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 80,80 H 6,43 N 7,25

$C_{62}H_{57}N_5O_4$ (936,2) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 79,55 H 6,14 N 7,48

Gef. C 78,80 H 6,24 N 7,26

IR-Spektrum: 3060, 2980, 2920, 2850, 1600, 1520, 1490, 1445, 1380, 1345, 1285, 1260, 1235, 1140, 1130, 1115, 1090, 1060, 1015, 930, 910, 855, 805, 750, 735, 700

Massenspektrum (EI; 250°): 581 (4), 580 (2), 579 (27; M^+), 565 (6), 564 (13), 550 (3), 549 (4), 519 (3), 403 (4), 402 (10), 387 (8), 357 (8), 282 (7), 281 (7), 280 (9), 274 (19), 268 (7), 267 (11), 266 (5), 252 (7), 224 (21), 223 (55), 209 (20), 208 (100), 207 (16), 206 (31), 204 (13), 194 (62), 193 (85), 192 (40), 191 (22), 180 (60), 179 (18), 178 (25), 167 (17), 165 (29), 152 (62), 150 (18), 149 (26), 106 (15), 105 (16), 104 (15), 91 (38), 89 (16), 78 (17), 77 (38), 76 (15), 71 (15), 70 (17), 65 (24), 57 (21), 55 (25), 51 (25)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

1,1	t	$-CH_2-\underline{C}H_3$
3,05	"s"	$-\underline{C}H_2-\underline{C}H_2-$
3,7	q	$-\underline{C}H_2-CH_3$
5,35	s	$Ar_3C-\underline{H}$
6,6 - 7,3	m	Ar-H
8,05	"d"	H-3', H-5'

Bis[2-(10,11-dihydro-5-ethyl-dibenz[b,f]azepinyl)]-4'-methyl-phenyl-methan und Oligomere: 98

Darstellung nach AAV (Reaktionstemperatur 100°)

Ausgangsverbindungen: 10,11-Dihydro-5-ethyl-dibenz[b,f]azepin (93)
4-Tolylaldehyd (59)

Schmp.: 120° Zers. (1-Pentanol)

weiße Kristalle

Ausbeute: 63%

DC: Rf = 0,80 (FM I); an der Luft grün

HPLC (Säule a; n-Hexan/Dichlormethan/Methanol 83/17/1):

Rt	3,61	19,1%
	4,53	30,9%
	5,88	16,6%
	6,51	7,8%
	7,12	6,1%
	7,73	7,2%
	8,71	5,3%
	9,59	4,5%

$C_{48}H_{40}N_2$ (548,8) 2 : 1- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,55 H 7,35 N 5,11

$C_{64}H_{63}N_3$ (874,2) 3 : 2- Kondensationsprodukt

Ber. C 87,93 H 7,26 N 4,81

Gef. C 86,89 H 7,25 N 4,56

IR-Spektrum: 3020, 2970, 2920, 2840, 1595, 1490, 1475, 1445, 1410, 1380, 1320, 1255, 1235, 1185, 1140, 1130, 1115, 1085, 1060, 1020, 930, 910, 820, 810, 750

Massenspektrum (EI; 240°): 550 (10), 549 (24), 548 (58; M^+), 534 (9), 533 (20), 520 (5), 519 (7), 489 (9), 457 (6), 327 (10), 326 (10), 312 (8), 297 (10), 296 (17), 281 (10), 280 (11), 274 (18), 266 (11), 259 (46), 252 (33), 244 (12), 224 (12), 223 (52), 222 (12), 220 (10), 209 (19), 208 (100), 207 (20), 206 (34), 205 (13), 204 (20), 195 (17), 194 (56), 193 (82), 192 (48), 191 (60), 180 (18), 179 (20), 178 (24), 167 (24), 165 (23), 149 (36), 121 (52), 119 (18), 105 (28), 91 (44), 77 (24), 71 (15), 70 (23), 65 (18), 57 (20), 55 (25)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

1,1	t	$-CH_2-C\underline{H}_3$
2,3	s	$Ar-C\underline{H}_3$
3,05	"s"	$-CH_2-C\underline{H}_2-$
3,7	q	$-C\underline{H}_2-CH_3$
5,25	s	$Ar_3C-\underline{H}$
6,7 - 7,25	m	$Ar-\underline{H}$

N,N-Diphenylacetamid (99)

Darstellung nach Lit.[69,70]

Schmp.: 100° (Ethanol) Lit.[69,70]: 100 - 101°

weiße Blättchen

Ausbeute: 81%

DC: Rf = 0,40 (FM II)

$C_{14}H_{13}NO$ (211, 3)

Ber.	C	79,59	H	6,20	N 6,63
Gef.	C	79,58	H	6,15	N 6,59

IR-Spektrum: 3060, 3010, 2980, 1670, 1600, 1560, 1490, 1455, 1425, 1370, 1335, 1325, 1310, 1295, 1280, 1160, 1075, 1030, 1005, 985, 890, 845, 780, 770, 715, 705, 700, 650, 640

Massenspektrum (EI; 90°): 212 (4), 211 (18; M^+), 170 (14), 169 (100), 168 (44), 167 (22), 77 (13), 51 (17)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,0	s	3 H	$-CH_3$
7,25	m	10 H	Ar-H

5-Acetyl-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (100)

Darstellung analog Lit.[69,70]

Schmp.: 92 - 93° (Cyclohexan)

weiße Kristalle

Ausbeute: 61%

DC: Rf = 0,53 (FM I und FM II)

$C_{16}H_{15}NO$ (237,3)

Ber.	C	80,98	H	6,37	N 5,90
Gef.	C	80,90	H	6,42	N 5,84

IR-Spektrum: 2930, 2860, 2830, 1665, 1605, 1585, 1570, 1490, 1445, 1425, 1375, 1330, 1290, 1280, 1260, 1220, 1195, 1160, 1115, 1100, 1050, 1035, 1020, 990, 970, 955, 945, 920, 890, 870, 855, 790, 780, 770, 760, 750, 715, 645, 625

Massenspektrum (EI; 80°): 238 (4), 237 (25; M^+), 196 (16), 195 (100), 194 (56), 180 (26)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,0	s	3 H	$-C\underline{H}_3$
2,5 - 3,6	m	4 H	$-C\underline{H}_2-C\underline{H}_2-$
7,2	m	8 H	Ar-$\underline{H}$

N,N-Diphenylbenzamid (101)

Darstellung nach Lit.[71]

Schmp.: 178 - 180° (Ethanol) Lit.[71]: 178°

weiße Kristalle

Ausbeute: 89%

DC: Rf = 0,60 (FM I) und Rf = 0,50 (FM II)

$C_{19}H_{15}NO$ (273,3)

Ber.	C	83,49	H	5,53	N 5,12
Gef.	C	83,60	H	5,64	N 5,01

IR-Spektrum: 3070, 3040, 1650, 1590, 1490, 1450, 1345, 1325, 1310, 1295, 1275, 1220, 1180, 1170, 1155, 1115, 1080, 1030, 1000, 960, 930, 920, 900, 855, 830, 790, 770, 755, 730, 705, 690, 660, 625, 615

Massenspektrum (EI; 130°): 274 (4), 273 (23; M^+), 105 (100), 77 (39), 51 (12)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

7,0 - 7,55	m	15 H	Ar-H

5-Benzoyl-10,11-dihydro-5H-dibenz[b,f]azepin (102)

Darstellung analog Lit.[71]

Schmp.: 133° (Ethanol)

weiße Nadeln

Ausbeute: 82%

DC: Rf = 0,60 (FM I) und Rf = 0,50 (FM II)

$C_{21}H_{17}NO$ (299,4)

Ber.	C	84,25	H	5,72	N 4,68
Gef.	C	83,97	H	5,93	N 4,61

IR-Spektrum: 3070, 3040, 2930, 1655, 1600, 1580, 1560, 1490, 1465, 1450, 1430, 1345, 1320, 1300, 1280, 1260, 1160, 1140, 1120, 1090, 1070, 1030, 965, 905, 880, 850, 800, 785, 775, 770, 760, 750, 730, 720, 705, 695, 660, 630, 620

Massenspektrum (EI; 140°): 300 (7), 299 (43; M^+), 105 (100), 77 (25)

^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$):

2,7 - 3,7	m	4 H	$-CH_2-CH_2-$
7,0 - 7,5	m	13 H	Ar-H

LITERATURVERZEICHNIS

1) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band II, S. 229

2) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band III, S. 247

3) Europäisches Arzneibuch, Amtliche Ausgabe, Band III, S. 441

4) J.R.Geigy AG (Erf. F.Häflinger und W.Schindler), US-Pat. 2 554 736 (1951); C.A. 46, 3094 (1952)

5) G.Erhardt, H.Ruschig, Arzneimittel Bd.1, S. 244, Verlag Chemie, Weinheim 1972

6) W.Schindler und K.Häflinger, Helv.Chim. Acta 37, 472 (1952)

7) H.Böhme, K.Hartke, Ph.Eur. Bd.1 und 2 Kommentar 2.Aufl., S. 816, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, Govi-Verlag GmbH Frankfurt 1978

8) J.a Marca und H.Mühlemann, Pharm.Acta Helv. 46, 558 (1971)

9) K.Adank und W.Hammerschmidt, Chimia 18, 361 (1964)

10) J.Saady, N.Norachimhachari und R.Friedel, Clin.Chem. 27, 343 (1981)

11) K.McErlane, M.Curran und E.Lovering, J.Pharm.Sci. 66, 1015 (1977)

12) S.Hansen und J.Madsen, Arch.Pharm.Chemi.Sci.Ed. 5, 157 (197

13) USP 1980, S. 396

14) Brit. 1980, S. 238

15) Helv. VI, S. 751

16) W.Schunack, K.Mayer, M.Haake, "Arzneistoffe" Lehrbuch der Pharmazeutischen Chemie, 2.Aufl., S. 151, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1983

17) B.Kakâc, Z.Vejdelek, Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen, S. 270, Verlag Chemie Weinheim 1974

18) M.Quereshi, S.Quereshi und S.Singhal, Anal.Chim.Acta 53, 361 (1971)

19) M.Quereshi, H.Rathore, A.Prakash und S.Sharma, J.Indian Chem.Soc. 57, 915 (1980)

20) Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum, 15.Aufl., S. 415, VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976

21) L.Gattermann, T.Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 43.Aufl., S. 581, de Gruyter, Berlin 1982

22) G.Devaux, P.Mesnard und A.Brisson, Ann.Pharm.Fr. 27, 245 (1969)

23) H.Thies und G.Kallinich, Chem.Ber. 85, 442 (1952)

24) T.Momose, Y.Ueda und M.Nakamura, Chem.Pharm.Bull. 8, 827 (1960)

25) M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 66, Thieme-Verlag, Stuttgart 1970

26) E.Pretsch, T.Clerc, J.Seibl, W.Simon, Strukturaufklärung organischer Verbindungen, S. I 120, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976

27) H.Günther, NMR-Spektroskopie, S. 371, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973

28) H.Böhme und H.Viehe, Iminium Salts in Organic Chemistry Part 1, S. 33, Verlag John Wiley ans sons New York - London - Sidney - Toronto 1976

29) H.Fierz-David und L.Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 5.Aufl., S. 132, Wien 1943

30) R.Möhlau und M.Heinze, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 35, 360 (1902)

31) H.Hellmann und G.Opitz, Liebigs Ann.Chem. 604, 214 (1957)

32) Imperial Chemical Industries Ltd. (Erf. N.Hughes und G.Keats), Engl.Pat. 398 075 (1971); C.A. 83, 113933 (1975)

33) M.Rohrbach, B.Humphries, F.Yost, W.Rhodes, S.Boatman, R.Hiskey und J.Harrison, Anal.Biochem. 52, 127 (1973)

34) Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 13, S. 699, Springer-Verlag, Berlin 1918

35) Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. 1, S. 76, Springer-Verlag, Berlin

36) Bayer AG Leverkusen (Erf. R.Raue), D.B.P. 2 820 485 (1979); C.A. 92, 148524 (1980)

37) Ref. 25, S. 296

38) H.Budzikiewicz, Massenspektrometrie, 2.Aufl., S. 92, Verlag Chemie, Weinheim 1980

39) G.Cohn, Chem.Ztg. 24, 561 (1900)

40) O.Doebner, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 810 (1879)

41) W.Michler und G.Moro, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 1170 (1879)

42) A.Kovache, Ann.Chim.(Paris) 10, 184 (1918)

43) R.Stewart, Can.J.Chem. 35, 766 (1957)

44) L.Conover und D.Tarbell, J.Am.Chem.Soc. 72, 3586 (1950)

45) B.Brown und A.White, J.Chem.Soc. 1957, 3755

46) R.Nystrom und C.Berger, J.Am.Chem.Soc. 80, 2896 (1958)

47) J.Blackwell und W.Hickingbottom, J.Chem.Soc. 1961, 1405

48) W.Bailey und F.Marktscheffel, J.Org.Chem. 25, 1797 (1960)

49) A.Hajos, Complex Hydrides S. 130, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam - Oxford - New York 1979

50) S.Wann, P.Thorsen und M.Kreevoy, J.Org.Chem. 46, 2579 (1981)

51) H.Günzler, H.Böck, IR-Spektroskopie 2.Aufl., S. 205, Verlag Chemie, Weinheim 1983

52) G.Gribble und R.Lee, Synthesis 1977, 172

53) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4.Aufl., Bd.4/1b, S. 176, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1975

54) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3.Aufl., Bd.2, S. 775, F.Enke Verlag, Stuttgart 1978

55) Ref. 53, S. 491

56) A.Fatiadi, Synthesis 1976, 65

57) D.Satchell und R.Satchell, Chem.Soc.Rev. 4, 231 (1975)

58) Ref. 20, S. 502

59) J.Bowie, D.White und T.Bradshaw, J.Chem.Soc.Perkin Trans.2 1972, 1966

60) J.Eland und C.Danby, J.Chem.Soc. 1965, 5935

61) H.Beckey und H.Schulten, Angew.Chem. 87, 425 (1975)

62) W.Richter und H.Schwarz, Angew.Chem. 90, 449 (1978)

63) R.Cotter, Anal.Chem. 52, 1589A (1980)

64) F.Devienne und J.Rouston, Org.Mass Spectr. 17, 173 (1982)

65) C.Izard-Verchère und C.Viel, Bull.Soc.Chim.Fr. 1971, 2124

66) F.Ullmann, Liebigs Ann.Chem. 327, 113 (1903)

67) C.Gibson und D.Vining, J.Chem.Soc. 1923, 831

68) R.Huisgen, E.Laschtuvka und F.Bayerlein, Chem.Ber. 93, 392 (1960)

69) A.Kaufmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 42, 3480 (1909)

70) A.Berlin, J.Gen.Chem.USSR 14, 438 (1944); C.A. 39, 4606 (1945)

71) A.Hoffmann, Liebigs Ann.Chem. 132, 160 (1864)

72) O.Fischer, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 14, 2526 (1881)

73) E.Noelting und P.Gerlinger, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 39, 2049 (1906)

74) E.Fischer, O.Fischer und O.Lehmann, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 12, 798 (1879)

75) V.Hanzlik und A.Bianchi, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 32, 1287 (1899)

76) E.Bamberger und L.Rudolf, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 41, 3311 (1908)

LEBENSLAUF

Name	Manfred Hermann Raeker
Geburtsdatum	22. September 1956
Geburtsort	Burgsteinfurt
Eltern	Erwin Raeker Elfriede Raeker, geb. Walden
Schulbildung	1963 - 1966 Bismarckschule, Volksschule Burgsteinfurt 1966 - 1975 Gymnasium Arnoldinum Steinfurt
Reifeprüfung	21. Juni 1975
Wehrdienst	10. 75 - 12. 75 in Stade
Studium der Pharmazie	WS 1975/76 - WS 1979/80 Philipps-Universität Marburg
Pharmazeutisches Praktikum	1. April 1980 - 31. März 1981 Sonnen-Apotheke in Leer/Ostfriesland
Pharmazeutische Prüfung	22. April 1981 in Marburg
Approbation	18. Mai 1981
Beginn der vorliegenden Arbeit	1. Oktober 1981
Assistententätigkeit	seit dem 1. Oktober 1981 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Düsseldorf